

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE POSGRADO



**EFFECTO DE LA ADICIÓN DE NANO-ÓXIDOS SOBRE LAS PROPIEDADES DE
UN REFRACTARIO DE MAGNESIA-CIRCONATO DE CALCIO**

Por

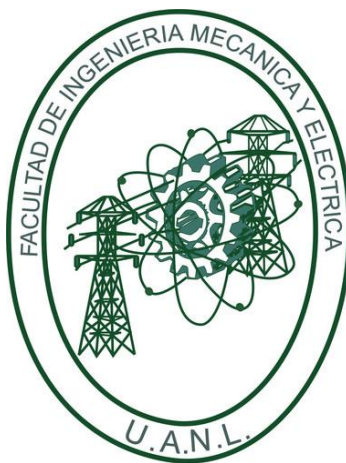
JOHANNA ELIZABETH VEGA RODRÍGUEZ

TESIS

**EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA, SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N.L.,

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE POSGRADO



**EFFECTO DE LA ADICIÓN DE NANO-ÓXIDOS SOBRE LAS PROPIEDADES DE
UN REFRACTARIO DE MAGNESIA-CIRCONATO DE CALCIO**

Por

JOHANNA ELIZABETH VEGA RODRÍGUEZ

TESIS

**EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA, SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N.L.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA


Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Subdirección de Estudios de Posgrado


Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "Efecto de la adición de nano-óxidos sobre las propiedades de un refractario de magnesia-circonato de calcio", realizada por el alumno Johanna Elizabeth Vega Rodríguez, con número de matrícula 1420505, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

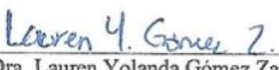
El Comité de Tesis


Dr. Edén Amador Rodríguez Castellanos
Director


Dr. José Eulalio Contreras de León
Co-Director


Dra. María del Refugio Lara Banda
Revisor


Dr. Francisco Javier Vázquez Rodríguez
Revisor


Dra. Lauren Yolanda Gómez Zamorano
Revisor


Dr. Josué Amílcar Aguilar Martínez
Revisor

Vo. Bo.


Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



121

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Marzo de 2021



Ciudad Universitaria Pedro de Alba s/n, C.P. 66455. A.P. 076 Suc. "F"
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. Tels: (81) 8332 0903 /
Conm.: 8329 4020 / Fax: (81) 8332 0904

Dedicatoria

A Dios por ser quien guía mi vida y quien me permite llegar a este momento.

A mi hijo por ser mi inspiración, quien me impulsa a seguir y nunca rendirme, Iker eres la fuerza que hace latir mi corazón.

A mi madre por ser mi guía, mi luz, mi apoyo incondicional.

A mi padre por ser siempre mi ejemplo, fuerza y perseverancia.

A mi hermano, mi compañero de aventuras.

A mis amigos especialmente a Minerva y a Omar que han estado a mi lado y me han brindado siempre una amistad tan pura e incondicional.

A mis dos ángeles en el cielo, Dr. Ignacio Álvarez y Dra. Ana María, quienes pusieron en mi corazón el amor a la ciencia, fueron los primeros que creyeron en mi brindandome su apoyo incondicional, su valiosa amistad y dejando en mi corazón un ejemplo como investigadores y como seres humanos.

A todos mis maestros por sus grandes enseñanzas en especial al Dr. Edén por brindarme la oportunidad de cumplir uno de mis más grandes sueños.

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma de Nuevo León al igual que la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por mi formación, tanto académica, personal y profesional.

A Conacyt por el apoyo para realizar mi doctorado.

Al Dr. Edén, por brindarme siempre asesoría y acompañamiento a lo largo de este proyecto, mostrando siempre una gran disposición y apoyo, agradeciendo especialmente sus consejos y sus palabras de apoyo los cuáles tienen un gran valor para mi.

A Fer por su valiosa amistad, consejos y apoyo para la realización de este proyecto.

A mi co-director de tesis el Dr. José Eulalio Contreras por sus valiosos aportes, a mis revisores: al Dr. Fernando Banda por sus valiosas sugerencias, a la Dra. María del Refugio Lara y al Dr. Francisco J. Vázquez por su amistad, apoyo y consejos a lo largo de este proyecto.

A mis maestros ya que gran parte de los conocimientos que hoy poseo son gracias a ellos, por su dedicación y compromiso en esta labor tan valiosa.

Agradezco a mis amigos y familiares, por ser pieza fundamental en mi vida.

Agradeciendo a todos los involucrados en este proyecto, que sin su aporte esto no habría sido posible.

Prólogo

El surgimiento de nuevas técnicas para mejorar a los materiales tradicionales ha estado latente en los últimos años. Hoy en día, la búsqueda y el desarrollo de materiales refractarios con alta eficiencia (materiales confiables y duraderos) en servicio requieren especial atención y representa un gran reto para la industria cerámica.

Desde su surgimiento, los refractarios de magnesia-circonato de calcio aplicados a la industria de la producción del cemento han desarrollado interesantes características tales como, alta estabilidad térmica, buena resistencia al desgaste, erosión, corrosión y comportamiento aislante a altas temperaturas. Sin embargo, actualmente, el estudio del sistema refractario MgO-CaZrO_3 con aplicación en la industria cementera responde a las elevadas exigencias a las que están expuestos los ladrillos refractarios usados en los hornos rotatorios para cemento.

Hoy sabemos de las bondades y alcances de los procesos que hacen uso de la Nanotecnología. Los materiales nanoestructurados han revolucionado a la industria cerámica por ser una clara alternativa para resolver los problemas cotidianos tanto de la cerámica tradicional como la avanzada. El reforzamiento de un material cerámico a través de un componente nanométrico es esperado que resulte en el aumento de propiedades y surgimiento de otras nuevas, que a la postre incrementarán el desempeño del producto durante el servicio.

Considerando lo anteriormente expresado, la importancia de la presente investigación radica en que la adición de nano-óxidos en refractarios base

magnesia-circonato de calcio, es considerada una idea visionaria para dar un paso adelante en el mejoramiento de propiedades físicas, químicas y mecánicas que les permita a estos refractarios un desempeño sobresaliente en los hornos rotatorios para la fabricación de cemento.

El reforzamiento de la matriz magnesia-circonato de calcio mediante la adición de nano-óxidos cerámicos para aplicaciones en la industria cementera prácticamente no ha sido explorada, ni considerada como línea de investigación.

Me siento sumamente satisfecho y honrado de haber tenido la oportunidad de dirigir la tesis de la estudiante Johanna Elizabeth Vega Rodríguez quien se fijó de meta tratar de resolver una de las problemáticas de la industria refractaria para contrarrestar los daños en los refractarios magnesia-circonato de calcio por fenómenos físicos, químicos y mecánicos a través de la mejora de sus propiedades haciendo uso de conceptos Nanotecnológicos.

Edén Amaral Rodríguez C.

Ciudad Universitaria

Febrero 2021

ÍNDICE

Resumen	11
Capítulo 1	12
Introducción.....	12
1.1 Hipótesis	15
1.2 Objetivo General.....	15
1.3 Objetivos específicos.....	16
1.4 Justificación	16
Capítulo 2	17
Revisión de la literatura	17
2.1 Cemento	17
2.2 Tipos de Cemento	17
2.3 Cemento Portland	18
2.4 Producción de Cemento Portland.....	19
2.5 Producción de clínker de cemento	20
2.6 Hornos de producción de clínker de cemento	21
2.7 Reacciones en horno de producción de clínker de cemento.....	23
2.8 Escorias de alto horno para producción de clínker de cemento	25
2.9 Refractarios	27
2.10 Desgaste de refractarios en hornos de producción de clínker de cemento ..	30

2.11 Refractarios actuales	32
2.12 Refractario magnesia-circonato de calcio.....	36
2.13 Nanotecnología	38
2.14 Nanoalúmina	40
2.15 Nanocirconia	41
2.16 Equilibrio de fases en base a la disminución de la energía libre de Gibbs. ..	43
Capítulo 3.....	47
Desarrollo experimental	47
3.1 Materias primas.....	47
3.2 Análisis de materias primas.....	49
3.3 Diseño de formulaciones refractarias nanoestructuradas.....	54
3.4 Obtención de probetas refractarias nanoestructuradas.	55
3.5 Evaluación de propiedades de las probetas experimentales refractarias	57
3.5.1 Propiedades físicas	57
3.5.2 Propiedades mecánicas.....	59
3.5.2.1 Resistencia a la compresión (Cold Crushing Strength-CCS).....	59
3.5.3 Estudio de fases	61
3.5.3.1 Difracción de Rayos X	61
3.5.4 Análisis microestructural	62
3.5.4.1 Microscopio Electrónico de Barrido	62
3.5.5 Dureza	64
3.5.6 Ataque Químico de los materiales refractarios con clínker de cemento.....	65
3.5.7 Simulación de reacciones en el proceso de sinterizado de los sistemas experimentales.....	66
3.5.7.1 Simulación de proceso para fases obtenidas	67
3.5.7.2 Simulación de reacciones del proceso	72
Capítulo 4.....	73
Resultados y discusiones	73
4.1 Difracción de rayos-X	73
4.2 Análisis microestructural	77

4.3 Evaluación de propiedades físicas de las probetas experimentales refractarias	100
4.3.1 Análisis de densidad	100
4.3.2 Análisis de porosidad	103
4.4. Propiedades mecánicas	105
4.4.1 Resistencia a la compresión (Cold Crushing Strength-CCS)	105
4.4.2 Dureza	108
4.5. Simulación del proceso	110
4.5.1 Simulación de proceso para fases obtenidas	110
4.5.2 Fases obtenidas con respecto a la temperatura	112
4.5.3 Simulación de reacciones del proceso	114
4.5.4 Estabilidad de compuestos al variar el porcentaje de adición de nanopartículas	116
4.6 Ataque Químico de los materiales refractarios con clínker	119
4.7 Simulación del Ataque Químico de los materiales refractarios con clínker	126
Capítulo 5	129
Conclusiones	129
Capítulo 6	131
Recomendaciones	131
Lista de tablas	132
Lista de figuras	133
Referencias	140

Resumen

En el presente trabajo se muestran los resultados del estudio de un refractario MgO-CaZrO₃ dopado con nanopartículas de alúmina y circonia para aplicación en la industria cementera.

Se incluye la revisión de literatura, posteriormente se muestra el procedimiento experimental tanto para la elaboración de probetas refractarias, la evaluación de propiedades, tanto físicas y mecánicas, ataque químico con clínker y la simulación con el programa HSC Chemistry.

Se presentan los resultados de las fases obtenidas por medio de DRX, el análisis microestructural por medio de MEB, propiedades físicas tales como densidad y porosidad, las propiedades mecánicas por resistencia a la compresión y dureza. Así mismo, se presentan los resultados del ataque químico con clínker de cemento señalando la microestructura de las fases obtenidas por MEB y la composición de las fases por medio de EDS. Posteriormente, se detallan y discuten los resultados de la simulación del proceso, tanto para las probetas refractarias con nanopartículas como el ataque químico con clínker.

Capítulo 1

Introducción

Una gran cantidad de productos que utilizamos en el día a día se procesan y fabrican mediante el uso de muy altas temperaturas, tal como lo vive por ejemplo la industria cementera, metalúrgica y la del vidrio, entre muchas otras más. Estas y otras industrias hacen uso de hornos, reactores, calderas y muflas entre otros equipos, ya sea a escala laboratorio o industrial. Todos estos equipos se auxilian durante servicio de revestimientos refractarios para su protección, esto hace que el elemento refractario cobre suma importancia en la adecuada ejecución de los procesos industriales donde se manipulen altas temperaturas.

Milenariamente, la atención especial prestada a los materiales refractarios tiene su origen en las inmensas ventajas al desarrollar productos confiables y duraderos para los procesos donde se manipulan principalmente las altas temperaturas en donde se suman también grandes exigencias químicas, físicas y mecánicas; es decir la eficiencia y productividad se potencia mediante el uso de un adecuado revestimiento refractario.

Hoy en día, el desarrollo de materiales refractarios con alta eficiencia en servicio representa un enorme reto al cual la ciencia de los materiales y más específicamente la industria cerámica se enfrentan, siendo así importante la búsqueda y obtención de refractarios más confiables y duraderos.

Por otra parte, desde su invención en 1824, el cemento se ha posicionado como la segunda sustancia más consumida por el hombre solo por atrás del agua. Este es un conglomerante hidráulico, es decir, un material inorgánico finamente molido que, amasado con agua forma una pasta que fragua y endurece por medio de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido, conserva su resistencia y

estabilidad incluso bajo el agua. En general, hablar de cemento nos transporta a la sencilla y a la vez compleja conceptualización de un proceso tecnológico que involucra alta temperatura y que transforma materias primas ricas en SiO_2 , CaO , Al_2O_3 y Fe_2O_3 en silicatos de calcio y fases de aluminatos.

De todos los conglomerantes hidráulicos, el cemento Portland y sus derivados son los más empleados en la construcción debido a que están formados básicamente, por mezclas de caliza, arcilla y yeso, que son minerales muy abundantes en la naturaleza y de precio relativamente bajo en comparación con otras soluciones alternativas, aunado a esto reúnen propiedades adecuadas para las metas que deben alcanzar.

Para la fabricación de cemento es necesario previamente la elaboración de clínker en los hornos rotatorios, lo cual implica temperaturas de al menos 1500°C , exigencias mecánicas, erosión, así como ambientes básicos agresivos, y atmósferas con alto contenido de azufre que pueden modificar fuertemente la microestructura y la composición de las fases de los refractarios en la zona de trabajo conocida también como cara caliente del refractario.

La creciente demanda de cemento, la búsqueda de hacer más eficiente el proceso de obtención de clínker, así como la producción de cemento de alta pureza han provocado que en la industria refractaria renazca el interés por los materiales refractarios base magnesia-circonato de calcio (MgO-CaZrO_3).

Los ladrillos refractarios de magnesia-circonato de calcio son productos de gran interés debido a las buenas propiedades como la alta estabilidad térmica, buena resistencia al desgaste, erosión, corrosión y comportamiento aislante a altas temperaturas.

Actualmente, el estudio del sistema refractario MgO-CaZrO_3 con aplicación en la industria cementera responde a las elevadas exigencias a las que están expuestos

los ladrillos refractarios usados en los hornos rotatorios para cemento ¹⁻⁹. Debido a la formación del llamado enlace directo elástico entre el MgO y el CaZrO₃, sumado a la alta refractariedad del CaZrO₃ (2368°C) y obviamente de la magnesia (2800°C), éstos ladrillos son caracterizados por una alta resistencia mecánica a alta temperatura, una excelente resistencia a la corrosión en contra de álcalis y escorias básicas, además de presentar una buena compatibilidad con las fases sólidas del clínter de cemento a altas temperaturas. Son estas características las que han permitido la implementación de estos ladrillos en las zonas de los hornos rotatorios para cemento, donde se presentan altos esfuerzos termo-químicos. ⁹⁻¹³

Por otra parte, en la última década el campo de los materiales nanoestructurados ha revolucionado a la industria cerámica por ser una clara alternativa para resolver los problemas cotidianos de los cerámicos tradicionales y avanzados (baja ductilidad, alta fragilidad, etc). El reforzamiento de un material cerámico a través de un componente nanométrico es esperado que resulte en el aumento de propiedades y surgimiento de otras nuevas, que a la postre incrementarán el desempeño del producto durante el servicio.

Hoy se sabe que los nanosistemas de polvos refractarios pueden intensificar el sinterizado del cerámico refractario compactado, lo cual hace posible la disminución de la temperatura de quemado por magnitudes de 300-400°C y aceleran la síntesis de los compuestos refractarios en su síntesis independiente y en el quemado del cuerpo. La inserción de nanosistemas de polvos refractarios dentro de una carga disminuye sustancialmente el tamaño de los poros en el compactado, por ende decrece considerablemente su impregnación por escorias cuando se encuentran en servicio y aumenta su resistencia al desgaste (resistencia a la escoria).¹⁴

A través de un estudio exhaustivo llevado a cabo sobre materiales refractarios base MgO-CaZrO₃ para la industria del cemento, hemos corroborado que la adición de nano-óxidos cerámicos en dichas matrices refractarias, prácticamente no ha sido explorada, ni considerada como línea de investigación en el reforzamiento de la

matriz MgO-CaZrO_3 para aplicaciones en la industria del cemento, lo que representa una área potencial en la búsqueda de mejorar las propiedades de las matrices refractarias MgO-CaZrO_3 , con la finalidad de obtener productos confiables y con un mejor desempeño durante la operación.

Es en este contexto, que el presente proyecto de investigación se centra en el estudio de un original concepto relacionado con el desarrollo de nuevas formulaciones refractarias base magnesia-circonato de calcio mediante la utilización de nano-óxidos cerámicos que presenten superiores propiedades a las que actualmente se producen de forma comercial.

1.1 Hipótesis

La correcta adición de nanóxidos en un cuerpo refractario de MgO-CaZrO_3 reaccionará vigorosamente con la matriz debido a su alta energía superficial modificando las propiedades finales del cuerpo refractario alcanzando mejoradas propiedades físicas, químicas y mecánicas.

1.2 Objetivo General

Evaluar el efecto de la inserción de nano-óxidos cerámicos (Al_2O_3 y ZrO_2) en cuerpos refractarios de matriz MgO-CaZrO_3 para el desarrollo de refractarios de última generación con propiedades mejoradas con alta confiabilidad y desempeño en servicio. El efecto será medido mediante el estudio de propiedades físicas, cristalográficas, químicas, mecánicas y microestructurales; así como estudios corrosivos de la matriz refractaria MgO-CaZrO_3 modificada con nano-óxidos. Todo lo anteriormente mencionado con la finalidad de desarrollar materiales refractarios nano estructurados de elevada eficiencia en servicio.

1.3 Objetivos específicos

- ✓ Diseñar una formulación de control como comparativa.
- ✓ Desarrollar sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO_3 dopados con nanopartículas de alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y circonia (ZrO_2).
- ✓ Fijar parámetros de proceso confiables para la elaboración de probetas experimentales.
- ✓ Estudiar las fases obtenidas por medio de difracción de rayos-X.
- ✓ Estudiar la microestructura por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- ✓ Estudiar las propiedades físicas por medio de análisis de densidad, porosidad y absorción de agua.
- ✓ Estudiar las propiedades mecánicas por medio de ensayos de compresión (Cold Crushing Strength-CCS por sus siglas en inglés), y ensayos de microdureza.
- ✓ Obtener una simulación del proceso para las reacciones y fases obtenidas.
- ✓ Estudiar las propiedades químicas por medio de ataque químico con clínker de cemento.
- ✓ Estudiar los rasgos microestructurales del cuerpo refractario antes y después de ser atacado químicamente.

1.4 Justificación

La justificación de la presente investigación tiene su fundamento en el desarrollo de refractarios de última generación base MgO-CaZrO_3 incorporando nano-óxidos que cumplan con las extremas exigencias durante servicio en el interior de los hornos rotatorios para cemento. Actualmente, la producción y consumo de cemento sigue en un franco incremento, por lo cual se requiere una alta producción de clínker de cemento con características óptimas, tales como una química controlada.

Capítulo 2

Revisión de la literatura

2.1 Cemento

El cemento es un material inorgánico finamente pulverizado que al agregarle agua forma una pasta que fragua y endurece, incluso bajo el agua, debido a las reacciones de hidrólisis e hidratación de sus componentes formando silicatos de calcio hidratados, que al endurecer tiene propiedades como adherencia y cohesión además de ser impermeable, duro, resistente y estable. Debido a estas propiedades se ha convertido en el material de construcción más utilizado en todo el mundo.

El cemento proviene de la calcinación a 1450°C de una mezcla de piedra caliza, arcilla y mineral de hierro a lo que se le denomina clínker, el cuál al ser triturado con yeso, adiciones y aditivos químicos dando como resultado un material inorgánico, no metálico, compuesto principalmente de cal, alúmina, hierro y sílice.¹⁵

2.2 Tipos de Cemento

Dependiendo de uso y propiedades, los tipos de cementos se dividen en 3 grupos:

- Cementos de aire
 - Cementos resistentes a ácidos
 - Cementos hidráulicos
-
- **Cementos de aire:** Son aquellos que solo pueden endurecer y retener su resistencia en el aire.

- **Cementos resistentes a ácidos:** Son aquellos cementos que después de endurecer son resistente a la acción de materiales ácidos.
- **Cementos hidráulicos:** Son aquellos cementos que endurecen y retienen su resistencia en agua. La demanda de este tipo de cementos ronda entre cientos de millones de toneladas por año. Entre ellos se tienen:
 - ✓ **Cementos romanos:** El cemento se preparó a partir de una mezcla de cal y una ceniza volcánica llamada puzolana. Cuando la puzolana se mezcló con piedra caliza y se quemó, los materiales resultantes, triturados y mezclados con agua, le dieron al cemento una resistencia sin precedentes.
 - ✓ **Cementos naturales:** Ciertas rocas naturales cuando se extraen (piedras de varios tamaños de rocas naturales), son trituradas y posteriormente procesadas, producen cemento natural.
 - ✓ **Cementos Portland:** El cemento Portland es un polvo de color gris verdoso. Sus principales componentes son cal, sílice, alúmina y óxido de hierro. Se fabricó por primera vez en los Estados Unidos, en Pensilvania en 1872. Se descubrió que, si una mezcla cuidadosamente controlada de piedra caliza y arcilla se quemaba a una temperatura mucho más alta de la que se había utilizado antes, el cemento resultante tenía mejores cualidades hidráulicas.¹⁶

2.3 Cemento Portland

El cemento Portland, llamado así por su semejanza con la piedra de Portland, usada en gran Bretaña para la construcción, es esencial para la construcción de viviendas, hospitales, escuelas, carreteras, puentes, puertos, etc.¹⁷

Su composición química en un rango aproximado se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química del cemento en % masa.

Compuestos	Rango aproximado
Óxido de Calcio (CaO)	58.2-65.6
Sílice (SiO ₂)	19.8-26.45
Alúmina (Al ₂ O ₃)	4.1-9.5
Óxido de hierro (Fe ₂ O ₃)	2.1-4.5
Magnesia (MgO)	Trazas-2.9
Álcalis(K ₂ O, Na ₂ O)	0.1-2.8
Sulfatos (SO ₃)	0.1-2.2
Residuo insoluble	0.1-1.4
Pérdida por calcinación	0.2-2.8

2.4 Producción de Cemento Portland

Para producir el cemento Portland, se lleva a cabo un proceso a gran escala, el cual consiste en:

1. Obtención, almacenamiento y molienda de materias primas.
2. Almacenamiento y preparación de combustibles.
3. Cocción de materiales hasta una temperatura de 1450°C (2000°C temperatura de llama) para la obtención de clínker. Aproximadamente del 100% de las materias primas se obtiene de un 60-65% de clínker, debido a la descarbonatación.
4. Molienda de clínker (0.1mm) y adición.

Se adiciona yeso para la obtención del cemento Portland. Aproximadamente,

se tiene una relación en masa de 80/20 de clinker/yeso. El yeso actúa como retardador del fraguado.

5. Almacenamiento, secado y salida del cemento.

Hay 4 procesos para la fabricación del cemento y se elige en base al estado de las materias primas (secas o húmedas), los procesos son:

- Proceso seco
- Proceso semiseco: 10 a 15% de humedad
- Proceso semihúmedo: 20% de humedad
- Proceso húmedo: 30-40% de humedad

En el proceso de vía seca y semiseca los componentes de las materias primas se muelen y se secan haciendo uso de los gases calientes de salida del horno.

En el proceso de vía húmeda o semihúmeda, las materias primas se muelen junto con agua añadida para formar una pasta, la cual posteriormente se mezcla y homogeniza antes de ser enviada al horno. Los procesos húmedos consumen más energía, las plantas que eligen este proceso lo realizan debido a que tienen las materias primas húmedas.¹⁸

2.5 Producción de clinker de cemento

El clinker es el material resultante de la sinterización a una temperatura de 1400°C de una mezcla homogénea de caliza, arcilla, compuestos de hierro, normalmente expresados en óxidos: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , entre otros. La caliza proporciona el carbonato cálcico que a una temperatura de 900-1100°C forma el CaO , La arcilla proporciona la sílice, el óxido de hierro y la alúmina. La sílice, el CaO y la alúmina también pueden proporcionarse por medio de escorias de alto horno. En la tabla 2 se tienen los componentes principales de la elaboración de clinker.

Tabla 2. Componentes principales de la elaboración de clínker.

Sustancia	Fórmula	Porcentaje (%)
Cal (Óxido de Calcio)	CaO	62.5
Sílice (Anhídrido Silícico)	SiO ₂	20
Alúmina (Óxido de Aluminio)	Al ₂ O ₃	6.5
Óxido Férrico	Fe ₂ O ₃	2.0
Magnesia (Óxido de Magnesio)	MgO	2.0
Anhídrido Sulfúrico	SO ₃	2.0
Cal libre (Óxido de calcio no combinado)	Ca	1.0
Álcalis (Óxido de sodio y potasio)	Na ₂ O, K ₂ O	0.5
Pérdida de ignición		2.0
Residuo Insoluble		1.0

Los 4 primeros óxidos son llamados óxidos principales, ya que mediante ellos se llevan a cabo las reacciones de clinkerización en donde se forman los constituyentes principales del clínker.¹⁹

2.6 Hornos de producción de clínker de cemento

En un inicio para la producción de clínker de cemento se utilizaban hornos verticales que operaban de forma discontinua. Posteriormente, en Estados Unidos y Alemania se utilizaron los primeros hornos rotatorios de clínker de cemento entre 1895 y 1896.

Para la formación de clinker, los materiales llegan a una temperatura que varía entre 1400°C y 1500°C, la temperatura de la llama es de aproximadamente 2000°C.

El horno rotatorio consta de un tubo de acero con una relación longitud:diámetro que puede variar entre 10:1 a 38:1, teniendo una longitud de 60-170m y un diámetro de 1.8-7.5m. El horno tiene una inclinación de 2.5 a 4.5% y tiene una velocidad de rotación de 0.5 a 4.5 rpm.¹⁹

El horno está forrado con ladrillos refractarios, los cuáles protegen el acero del horno de las altas temperaturas en su interior.

Se tienen 3 tipos de hornos rotatorios:

- **Hornos rotatorios largos:**

Son aptos para todo tipo de procesos, tienen una relación longitud:diámetro de 38:1, pueden tener más de 200 metros de longitud. Estos tipos de hornos están diseñados para secar, precalentar, calcinar y clinkerizar.

- **Hornos rotatorios con precalentadores:**

Tienen una relación longitud:diámetro que puede ir de 10:1 a 17:1, se puede utilizar precalentadores de parrilla o de suspensión.

- **Hornos rotatorios con precalentador y precalcinator:**

La precalcincación ha sido utilizada desde 1970, en este procedimiento la quema de combustible se realiza en dos partes: combustión primaria (en la zona de salida del horno) y la secundaria (en una cámara de precalcinator).

2.7 Reacciones en horno de producción de clínker de cemento

Dentro del horno rotatorio se llevan a cabo diferentes etapas o procesos conforme va aumentando la temperatura de los materiales. En cada una de las etapas se llevan a cabo diversas reacciones químicas que dan lugar a los compuestos del clínker. Cada una de estas etapas se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Reacciones en el horno rotatorio de producción de clínker.

Temperatura (°C)	Proceso	Reacciones químicas
Menos de 200	Eliminación de agua libre	-
100-400	Eliminación del agua absorbida	-
400-900	Descomposición de la arcilla para la formación de óxidos reactivos (SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , etc)	$Al_4(OH)_8Si_4O_{10} \rightarrow 2(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + 4H_2O$ $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \rightarrow Al_2O_3 + 2SiO_2$
900-1000	Descomposición de calizas con formación de silicatos y aluminatos de calcio	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ $3CaO + 2SiO_2 + Al_2O_3 \rightarrow 2(CaO \cdot SiO_2) + CaO \cdot Al_2O_3$
1000-1300	Fijación de CaO por silicatos y aluminatos de calcio con formación de silicato dicálcico, aluminato tricálcico y ferroaluminato tetracálcico	$CaO \cdot SiO_2 + CaO \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2$ $2CaO + SiO_2 \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2$ $CaO \cdot Al_2O_3 + 2CaO \rightarrow 2CaO \cdot Al_2O_3$ $CaO \cdot Al_2O_3 + 3CaO + Fe_2O_3 \rightarrow 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$
1300-1450	Fijación de CaO por silicato dicálcico para dar silicato tricálcico	$2CaO \cdot SiO_2 + CaO \rightarrow 3CaO \cdot SiO_2$

El clínter obtenido al final del proceso tiene la siguiente composición mostrada en la tabla 4.

Tabla 4. Composición química de clínter de cemento.

Sustancia	Fórmula	Abreviación	Porcentaje (%)
Silicato Tricálcico o fase alita	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	40-60
Silicato Dicálcico o fase belita	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	20-30
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	7-14
Ferroaluminato tetracálcico o fase ferrita	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	5-12

Debe contener al menos dos tercios en masa de silicatos de calcio ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ y $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), ya que son los que brindan la resistencia mecánica al cemento. La relación en masa de CaO/SiO_2 no debe de ser menor a 2 y el contenido de MgO no debe de exceder el 5% en masa, ya que reacciona con el agua produciendo hidróxido de magnesio, lo cual puede provocar expansiones dañinas¹⁸

- **Silicato tricálcico $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$:** conocido como alita, es el compuesto con mayor contenido de CaO , determina la mayoría de las propiedades del cemento, cuando es finamente molido y se mezcla con el agua forma una pasta que endurece rápidamente obteniendo gran resistencia. Puede tener otros óxidos hasta en 2% en masa de MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 y otros. Son cristales de aproximadamente 50 micrómetros, en forma de prisma con contornos rectangulares o hexagonales. Reacciona con el agua formando silicato de calcio hidratado (gel de tobermorita) e hidróxido de calcio.

- **Silicato dicálcico $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$:** conocido como belita, se produce cuando el clínker de cemento no está saturado de óxido de calcio. Por arriba de 1250°C incorpora el ion Ca^{2+} formando silicato tricálcico $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Están en forma de cristales de aproximadamente 30 micrómetros, con forma redondeada. Al igual que el silicato tricálcico, el silicato dicálcico reacciona con el agua formando gel de tobermorita e hidróxido de calcio, sin embargo en menor cantidad.
- **Ferroaluminato tetracálcico $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$:** contribuye poco al endurecimiento hidráulico. Puede incorporar hasta un 2% en peso de óxido de magnesio, lo que provoca un color gris. Sin embargo, si el clínker es calcinado en condiciones reductoras, ésta fase muestra un color marrón, ya que el Mg^{2+} es remplazado por el Fe^{2+} .
- **Aluminato tricálcico $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$:** Reacciona rápidamente con el agua. Sin embargo, contribuye poco a la resistencia.¹⁸

El tiempo de permanencia del material en el horno es de aproximadamente de 30 a 40 minutos. La temperatura exacta de la formación de clínker depende de la composición química de la materia prima utilizada.

2.8 Escorias de alto horno para producción de clínker de cemento

A menudo se utilizan escorias de alto horno de producción de acero para la producción de clínker de cemento. La escoria se obtiene del enfriamiento rápido de una escoria fundida obtenida por la fusión de mineral de hierro en un alto horno. Se obtiene enfriando rápidamente la escoria fundida con agua o aire para obtener un material finamente disperso. La escoria granulada retiene aproximadamente un 7 a 20% de humedad y se almacena por un tiempo para disminuir el contenido de agua y homogenizar diferentes cargas de horno.

La escoria debe de estar constituida por lo menos dos tercios en masa por óxido de calcio (CaO), óxido de magnesio (MgO) y dióxido de silicio (SiO₂), también contiene óxido de aluminio (Al₂O₃) junto con otros compuestos. La relación en masa (CaO+MgO)/(SiO₂) debe ser superior a 1.

El CaO aumenta la reactividad hidráulica de la escoria, el MgO disminuye dichas propiedades debido a la formación de la espinela (MgO•Al₂O₃).¹⁸

La composición química aproximada se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Composición aproximada de escorias de alto horno para producción de Clinker de cemento.

Compuesto	Porcentaje aproximado
SiO ₂	30-39
CaO	33-48
Al ₂ O ₃	9-18
MgO	2-13
Fe ₂ O ₃	0.1-1
Na ₂ O	0.2-1.2
K ₂ O	0.4-1.3
TiO ₂	0.3-1.4
P ₂ O ₅	0.1-0.4
Mn ₂ O ₃	0.2-3.0
SO ₃	0-0.2
S	0.5-1.8

La forma de evaluar las propiedades hidráulicas de una escoria es por medio del análisis de resistencia de los cementos que contiene dicha escoria, tomando en cuenta el tamaño y distribución de partículas además de la proporción de sus componentes.

2.9 Refractarios

Debido a las altas temperaturas en el horno de producción de clínker es necesario proteger el acero del horno, ya que sin una protección el acero se fundiría, la protección se da por medio de un revestimiento llamado refractario.

Además de proteger contra las altas temperaturas, el refractario protege al horno de los materiales dentro de él y disminuye las pérdidas de calor por radiación y convección de la coraza del horno.

El refractario absorbe energía térmica de los gases calientes del horno y la cede al material debido a que los gases están a una mayor temperatura y durante la rotación el refractario está a diferentes temperaturas.²⁰

Un material refractario es un material inorgánico con gran resistencia al calor brindando revestimiento al horno, protegiéndolo de altas temperaturas y de las materias primas.

Los materiales refractarios son importantes en una gran cantidad de aplicaciones, sin ellos no sería posible la producción de aceros, metales, vidrio, cemento entre otros. Los refractarios en la industria de producción de cemento representa alrededor del 8% del total de refractarios producidos.²¹

Los refractarios deben de ser resistentes a altas temperaturas y poseer altas propiedades físicas, químicas y mecánicas debido a que son expuestos a tensiones y deformaciones, además de que pueden presentar corrosión por líquidos o gases y abrasión mecánica a altas temperatura.²²

En la producción de clínker de cemento, la vida en servicio del refractario en la zona de cocción debería ser aproximadamente de 11 a 23 meses, sin embargo, en la

mayoría de los hornos esto no sucede y la vida del horno es más corta ya que son sometidos a condiciones extremas, lo cual acelera el desgaste de éstos.

Algunos requerimientos para los refractarios en la producción de clínker son:

➤ **Resistencia mecánica y elasticidad**

Debido a la inclinación del horno y el peso de éste y de los materiales dentro del mismo, éste sufre deformación, generando esfuerzos mecánicos en el refractario por ello es necesario que éste posea resistencia mecánica y elasticidad. Los refractarios de magnesita deben tener entre 500 y 700 Kg/cm² de resistencia.

➤ **Capacidad de formación de costra**

El clínker forma una costra sobre la superficie del refractario protegiéndolo, para que haya una buena adherencia de la costra es necesario que el material refractario posea una porosidad adecuada.

➤ **Resistencia a la abrasión**

Al girar el horno, la materia prima roza con el material refractario produciendo abrasión, la cual desgasta al ladrillo. Debido a la formación de la costra el refractario queda protegido de la fricción.

➤ **Resistencia a altas temperaturas**

Si la costra se desprende, el refractario presenta abrasión por la materia prima; además, de verse expuesto a la llama directa del horno en la zona de alta temperatura (1400°C) provocando un esfuerzo térmico, por lo tanto, es importante que el material refractario posea resistencia a altas temperaturas, ya que si se excede la temperatura un sobrecalentamiento del refractario genera

pérdidas de propiedades mecánicas comenzando el ablandamiento del material, el cual está sometido a cargas.

Las principales propiedades mecánicas que ayudan al refractario a soportar un choque térmico son: resistencia mecánica, elasticidad, conductividad y expansión térmicas. La estabilidad del refractario frente a la carga térmica bajo presión se verifica en base a la temperatura en la cual el refractario comienza a reblandecerse.

➤ **Estabilidad ante los cambios de temperatura**

Hay variaciones periódicas de temperatura en el refractario y son del orden de 400°C, debido a esto el refractario debe de soportar estos cambios de temperatura.

➤ **Resistencia al desconchamiento**

En la zona de sinterización, la cara interna del refractario puede llegar alrededor de los 1350°C generando esfuerzos de compresión en la cara interna del refractario, dando como resultado desconchamiento de la cara superior del ladrillo lo cual es un desplazamiento de la cara superior del refractario.

➤ **Resistencia al ataque químico, principalmente resistencia a la escoria**

El material refractario puede presentar ataque químico por álcalis, lo cual hace necesario que éste presente resistencia a dicho ataque.²³

Se tiene un gran contenido de CaO, el cual da un carácter básico a la mezcla. Los álcalis de la materia prima, los gases de combustión, el clínker fundido y la escoria formada se infiltran en el refractario provocando agrietamiento para evitar que penetre en el refractario se reduce la porosidad.

En la zona de sinterización hay entre 20 y 25% de fase fundida, esto eleva más la reactividad de los materiales con el refractario. En refractarios con magnesia o CaO no hay una agresión química marcada ya que por sí mismos poseen un carácter básico, reduciendo la reacción con los materiales dentro del horno.

➤ **Porosidad adecuada**

La porosidad es un aspecto muy importante en el refractario, ya que si hay baja porosidad aumenta la resistencia mecánica y a la infiltración. Sin embargo, si la porosidad se ve reducida provocará fallas por choque térmico, ya que los poros detienen la propagación de grietas, debido a esto es importante encontrar el porcentaje de porosidad adecuado para poder optimizar la vida útil del material refractario. Se ha reportado que una porosidad del 12% facilita la adhesión de la costra del clínker en la pared del refractario y dificulta la infiltración de álcalis.²³ La porosidad del material influye en las propiedades mecánicas tal como la resistencia del refractario.²¹

Generalmente los refractarios se componen de 4 elementos estructurales:²²

1. Agregados
2. Matriz
3. Aglutinante
4. Poros

2.10 Desgaste de refractarios en hornos de producción de clínker de cemento

El ataque por penetración de escorias y la solución de fases sólidas es la causa principal de la falla del refractario.²¹

Ya se mencionó que es importante la formación de una costra protectora en el refractario, ya que ésta minimiza las pérdidas de calor, protege al refractario de los gradientes de temperatura en el horno, además de protegerlo de sales o fases líquidas provenientes del clínker.²⁴

La formación de la costra depende de:

- Composición del refractario.
- Condiciones del horno.
- Cantidad de clínker semi-fundido.
- Viscosidad del clínker semi-fundido.²⁰

Si no hay formación de costra o si la costra es débil o forma poco espesor, el refractario entra en contacto con los materiales reactivos dando lugar a una reacción química, lo cual puede dar lugar al deterioro o desgaste del material refractario.

La velocidad de reacción depende de la temperatura, composición, densidad y viscosidad del líquido, además de la velocidad de rotación lo que conlleva a un grado de agitación.²⁵

Sin embargo, es importante la solubilidad del producto de la reacción, esto significa que si el producto es soluble puede continuar desgastando el refractario. Si el producto es insoluble, éste puede crear una barrera impermeable, la cual previene ataques posteriores (formación de costra).

Hay dos tipos de desgaste por ataque del material refractario:

- Desgaste por clínker de cemento.
- Desgaste por escorias de alto horno para la producción de clínker de cemento.

La interfaz refractario-escoria normalmente consta de varias zonas de ataque, la zona de escoria, zona de reacción, zona de transición (con penetración o reacción menor) y refractario. La caracterización del ataque de refractario con escorias da una idea del mecanismo de reacción de dicho ataque.

Por ejemplo, granos de MgO ubicados en áreas ricas en sílice pueden tener presencia de bordes de forsterita (Mg_2SiO_4).²¹

2.11 Refractarios actuales

La selección del refractario se hace en base a la compatibilidad de las condiciones de operación del horno, temperaturas, materias primas, gases, etc.

Hay varias clasificaciones de materiales refractarios, entre las más importantes destacan: en base a su composición (ácido, básico o neutro) y método de instalación (con forma y sin forma). En la tabla 6 se señala la clasificación de los materiales refractarios según su composición y método de instalación.

Uno de los principales refractarios utilizados para la producción de clínker de cemento fue el de magnesia-cromita debido a su gran resistencia mecánica, resistencia a la corrosión a escorias básicas y estabilidad a altas temperaturas; sin embargo, se discontinuó su uso debido a la toxicidad de la cromita.

Posterior a esto se comenzó a utilizar el refractario de MgAl_2O_4 , el cual posee un alto punto de fusión de 2135°C ; sin embargo, se han llevado a cabo investigaciones para mejorar propiedades como resistencia mecánica, elasticidad y porosidad.

En la parte de alimentación del horno se han usado refractarios de arcilla refractaria densa debido a su buena resistencia de a la abrasión.

Refractarios base magnesia (MgO) se volvieron en los refractarios principalmente utilizados en hornos de producción de cemento debido a que son resistentes a la exposición con las fases de clínker de cemento a altas temperaturas.²⁶

Refractarios de alta alúmina (70-80%), de magnesia-cromo o dolomita se han utilizado en la zona de quemado debido a que poseen resistencia química, además de protección in situ de clínker, lo cual brinda aislamiento térmico adicional.

En la zona de quemado también se han utilizado refractarios de magnesia-espinel, este tipo de refractarios son resistentes al choque térmico debido a la diferencia de expansión térmica entre el espinel y la magnesia, lo cual genera espacios alrededor de los granos de espinel mejorando así dicha resistencia.^{20,27}

Similar a estos refractarios se encuentran los refractarios de dolomita enriquecidos con circonia, los cuales presentan buena resistencia al choque térmico. Esto es debido a la diferencia en la expansión térmica del circonato de calcio formado, lo que genera espacios dando como resultado resistencia al choque térmico.²⁰

Los refractarios de magnesia-dolomita son utilizados en la zona de quemado debido a su gran capacidad de adherencia y formación de costra protectora.

Refractarios de magnesia-espinel presentan buena resistencia al choque térmico debido a la diferencia de expansión térmica, lo cual genera huecos en la microestructura mejorando esta propiedad; sin embargo, no forman costra de protección.

Los refractarios base magnesia-hercinita han mostrado buena formación y adherencia de costra, además de un bajo costo de producción, la hercinita brinda resistencia al choque térmico.

Tabla 6. Tipos de refractarios.

Tipo de refractario			
1.- En base a su composición			
	Relación anión-cación	Ejemplo	Propiedades
Ácidos	Mayor a 1.5:1.0	SiO ₂	Típicamente producidos a partir de arcillas y cuarcitas. Materiales alúmino-silicosos. Otros incluyen sílice y zircón. Utilizados a bajas temperaturas, costo de producción menor
Básicos	1.0:1.0	MgO	Los más comunes incluyen magnesia, dolomita y espinel. Se emplean en condiciones básicas, resisten altas temperaturas.
Neutros	1.5:1.0	Al ₂ O ₃	Compuestos comúnmente por alúmina. Usados comúnmente en la industria metalúrgica, resisten altas temperaturas, se puede usar en ambientes ácidos y básicos.
2.- Método de instalación			
Con forma	Son prensados tomando formas predefinidas. Pueden ser quemados antes de ser instalados o ser instalados en crudo y quemados in. Situ.		
Sin forma	Polvos que durante su instalación son aplicados mediante pistolas, por inyección, vaciados o por vibración.		

Refractario silico-aluminoso: sus componentes principales son la alúmina y la sílice. La alúmina brinda tenacidad, mayor resistencia a desconcharse, aumento de conductividad y resistencia mecánica, éste refractario es resistente al ataque químico; sin embargo, la resistencia a la escoria es menor comparado con otros refractarios tal como el refractario básico.

Refractarios básicos: están compuestos principalmente por magnesia y mineral de cromo. Tienen una alta resistencia al ataque químico, el cromo le brinda al refractario una mayor resistencia al desconchamiento y resistencia al calor; sin embargo, tienen menor resistencia a desconcharse comparada con otros refractarios, tal como un refractario de alúmina. Estos refractarios se utilizan en la zona de cocción del horno, ya que forman más rápidamente y mantienen por más tiempo una costra de protección.

Refractarios de dolomitas: están compuestos principalmente por CaO y MgO, una de las ventajas es que forman una costra muy rápidamente cuando se lleva el horno a la temperatura de operación; sin embargo, el MgO tiene tendencia a hidratarse cuando se expone a la humedad del aire, además son propensos a los ataques de azufre y CO₂. Presentan baja resistencia al choque térmico. Este refractario es más económico comparado con otros refractarios tales como los de dolomita.

Refractarios de espinela: Están compuestos con alrededor del 10 al 15% de alúmina y 80 a 85% de MgO, estos refractarios demostraron mejoras alrededor del 1.5 a 2 veces en la vida de servicio.¹⁸

Hay otros refractarios basados en nuevos sistemas tales como:

- Magnesia-circonia
- Magnesia-calcia.circonia
- Magnesia-espinel-circonia
- Magnesia-galaxita (MnO•Al₂O₃)
- Magnesia-hercinita (FeO•Al₂O₃)²⁰

El sistema refractario MgO-CaO aumenta la resistencia a la hidratación en presencia de ZrO_2 debido a la formación de CaZrO_3 en combinación con MgO.²⁸

En el sistema magnesia-calcia-zirconia (MgO-CaO-ZrO_2) se puede producir a partir de la mezcla de dolomita y circonia.²⁹

El compuesto de circonato de calcio (CaZrO_3) y óxido de magnesio (MgO) es una excelente alternativa para uso en hornos de producción de clínker debido a su estabilidad química en presencia de álcalis.³⁰

2.12 Refractario magnesia-circonato de calcio

Magnesia:

El óxido de magnesio (MgO) o magnesia es una de las principales materias primas para elaboración de refractarios básicos debido a su alto punto de fusión de 2800°C , además posee resistencia mecánica y estabilidad química. Aunado a su característica química básica, no se hidrata y no es tóxica.³¹ Presenta una excelente resistencia a ataque de óxidos de hierro y álcalis, al igual que una buena resistencia a escorias básicas.^{32,22}

Los refractarios base magnesia exhiben excelentes propiedades a altas temperaturas como alto punto de reblandecimiento y excelente resistencia química en condiciones básicas. Es por esto que la demanda de este tipo de refractarios se ha incrementado para aplicaciones a altas temperaturas en aplicaciones destinadas para la industria ferrosa, no ferrosa y cementera.²²

Circonato de calcio:

El circonato de calcio (CaZrO_3) se forma por una relación aproximada del 30% de CaO y 70% de ZrO_2 . Presenta un alto punto de fusión de 2340°C , sin cambio de

fases, posee una gran resistencia a la abrasión, alta resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, estabilidad química ante el ataque de álcalis y escorias; además de bajo coeficiente de expansión térmica.^{13,26,33,34} El circonato de calcio no presenta transformaciones polimórficas.³⁵ Aunado a todas las características mencionadas, éste es compatible con la MgO y con las principales fases del clínker de cemento (Ca_2SiO_4 y Ca_2SiO_5); es decir el circonato de calcio no reacciona con los compuestos de clínker de cemento.³⁶

Se ha encontrado que el circonato de calcio presenta muy baja porosidad y su densidad es muy similar a la teórica y presenta cualidad de ser un material aislante.³⁴

Los refractarios de magnesita con circonato de calcio trabajan de manera eficiente en la zona de sinterizado en hornos rotatorios de producción de cemento, ya que son altamente resistentes en ambientes básicos agresivos y en atmósferas con alto contenido de álcalis.^{13,28,36-40}

Se ha reportado que el circonato de calcio no reacciona con los componentes del clínker, además aumenta de manera considerable la resistencia a la corrosión del refractario.¹²

Los materiales base MgO-CaZrO_3 han sido de gran interés debido a sus excelentes propiedades, tales como estabilidad a altas temperaturas, buena resistencia a erosión y corrosión, gran comportamiento aislante a altas temperaturas; además de alta área superficial específica.¹²

Se ha estudiado el comportamiento de refractarios MgO-CaZrO_3 en hornos rotatorios de cemento, dichos refractarios resistencia a la corrosión y buena adherencia de la costra de clínker; sin embargo se desmoronaron fácilmente en zonas de altos esfuerzos.¹¹

El circonato de calcio puede llegar a disolverse en la fase líquida del clínker aumentando su viscosidad.³⁸ En estudios de corrosión de refractarios de magnesia-circonato de calcio en presencia de clínker como agente corrosivo se ha encontrado que el circonato de calcio, es parcialmente soluble en la fase líquida del clínker, obteniendo $\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{ZrO}_{18}$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ en la interfase de reacción.³⁷ Los cristales de magnesia y de circonato de calcio se encuentran rodeados por soluciones sólidas de $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ enriquecido con Mg, Si y Zr, además de soluciones sólidas de $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ enriquecida con Mg, Al y Zr.³⁷

El coeficiente de expansión térmica del CaZrO_3 es aproximadamente $10.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, el cual es menor que el de la magnesia, el cuál es aproximadamente $13.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; esta diferencia en el coeficiente de expansión térmica ocasiona que se pueda presentar microgrietas en el refractario.³⁶

Es importante hacer mención que en varios estudios se ha comprobado que los refractarios base MgO-CaZrO_3 son altamente resistentes a la penetración de fundentes del clínker.^{12,38}

2.13 Nanotecnología

Nanos significa enano en griego. Un nanómetro (nm) es igual a 10^{-9}m . Las nanopartículas son materiales sólidos que van de tamaño de menos de un nanómetro hasta 100 nanómetros.⁴¹

Nanotecnología comprende la comprensión, control y reestructuración de la materia en el orden de nanómetros (menos de 10 nm) para crear materiales con propiedades y funciones nuevas o mejoradas.⁴²

En los últimos años se ha prestado atención a identificar procesos en los cuales se pueda aplicar el uso de la nanotecnología en base a las propiedades de las nanopartículas.⁴¹

El desarrollo y aplicación de la nanotecnología permite desarrollar nuevas clases de materiales, con propiedades mejoradas o únicas e incluso ayudar al desarrollo sustentable, ya que gran parte del progreso de la humanidad se ha basado en el desarrollo de nuevos materiales.⁴³ El desafío es identificar oportunidades en los cuales la nanotecnología aporte una mejora en las propiedades o procesos ya sean actuales o nuevos.

Las nanopartículas muestran una superficie interfacial con un exceso de energía, por lo cual a menudo se le conocen como sistemas saturados de energía.⁴⁴ La alta actividad de las nanopartículas puede ser altamente útil debido a que pueden reaccionar fácilmente o ser compatibles con diversos sistemas aumentando sus propiedades.

La búsqueda de la aplicación de nanopartículas en diversos procesos ha sido de gran interés tanto en investigación a nivel laboratorio como en nivel comercial y de procesos. Los beneficios del uso de nanopartículas en diversas aplicaciones pueden ser enormes pero se requiere investigación para ver la composición, procesamiento, tamaño de partículas o inclusive si es óptimo para el sistema en el cual se aplicará su uso. Dentro de la investigación es necesaria la caracterización para entender las propiedades físicas y mecánicas de los materiales con nanopartículas.

Para conocer las propiedades es necesario tener conocimiento del procesamiento y la caracterización incluyendo tamaño de grano, distribución, morfología y la relación de cantidades con las propiedades físicas, químicas y mecánicas.

Se ha encontrado que al disminuir el tamaño de grano los materiales pueden mejorar su dureza y resistencia.

Se espera que los materiales nanocristalinos exhiban una difusividad mejorada en comparación con los materiales convencionales, esta mayor difusividad puede conducir a propiedades mecánicas superiores.⁴⁵

Materiales cerámicos nano-compuestos han sido de gran interés debido a sus mayores propiedades mecánicas y funcionales, esto es debido a que una disminución en el tamaño de partícula conlleva a una mejora en sus propiedades comparado con el mismo sistema pero con grano grueso.⁴⁶

2.14 Nanoalúmina

La alúmina al estar en contacto con la magnesia forma la espinela magnesia-alúmina, misma que al estar en contacto con el CaO del clínker puede crear aluminatos de calcio de bajo punto de fusión. Se ha reportado que esto es favorable para la creación del recubrimiento protector en el refractario.

Se ha encontrado que la alúmina reacciona con la magnesia formando una espinela magnesia-alúmina (MgAl_2O_4), la cual incrementa la resistencia a altas temperaturas.

²¹ La formación del espinel se debe a la contra-difusión de los iones Mg^{2+} y Al^{3+} en los lados de magnesia y de la alúmina, dando lugar al espinel MgAl_2O_4 . La iniciación de la reacción de formación de espinel puede ser acelerada en sistemas con nanopartículas esto debido a una mayor reactividad en la matriz. Sin embargo, la presencia de impurezas de Na_2O conlleva a su reacción con la alúmina formando $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ en la etapa de sinterización, esto causa reducción en la densidad, en la resistencia mecánica y en la resistencia a la corrosión.²¹

La espinela magnesia-alúmina es utilizada en materiales refractarios debido a su alto punto de fusión (2135°C), buena resistencia mecánica y excelente resistencia química.⁴⁷

E. Y Sako y colaboradores adicionaron nanoalúmina en la matriz de un refractario magnesia-alúmina, en el cual se obtuvieron una reducción en la expansión residual, esto debido a la formación del espinel. Además se obtuvo una mejora en las propiedades termo-mecánicas, termoquímicas y en el desempeño del refractario, ellos mencionan que la reducción en el tamaño de partículas conlleva a una reducción en la porosidad dando resultado a una mayor resistencia mecánica y a una menor corrosión.⁴⁸

Sasan y colaboradores determinaron que la adición de nano alúmina en materiales refractarios conlleva a un aumento en sus propiedades físicas y mecánicas. Así mismo señalan que al aumentar el contenido de nanoalúmina, hay un incremento considerable de la resistencia mecánica a varias temperaturas. Además, encontraron una disminución en la porosidad, debido a que las nanopartículas incrementan el enlace entre las partículas, esta disminución de porosidad conllevó a un aumento en la resistencia mecánica.⁴⁹

La presencia de la espinel magnesia-alúmina ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) en refractarios de MgO o dolomita conlleva a una más alta resistencia al choque térmico y resistencia al ataque por álcalis.⁵⁰

2.15 Nanocirconia

El óxido de circonio (ZrO_2) o circonia posee un gran punto de fusión de 2680°C, resistencia a la abrasión, corrosión y desgaste, alta densidad y excelente resistencia química.²⁹

Los cerámicos base circonia tienen excelentes propiedades mecánicas incluyendo alta resistencia a la fractura y alta tenacidad a la fractura, en base a esto se puede agregar a una matriz cerámica como segunda fase para mejorar el comportamiento a la fractura de los cerámicos.⁵¹

Actualmente, las nanopartículas de circonia han adquirido gran interés en un gran número de aplicaciones industriales, debido a su excelente resistencia química, a su carácter refractario, alta resistencia mecánica, alto coeficiente de expansión térmica buena estabilidad térmica y alta tenacidad a la fractura.⁵²

Se ha reportado que adicionar circonia inclusive en pequeñas cantidades en los refractarios aumenta sus propiedades.³⁷

La presencia de circonia en refractarios de magnesita o magnesita espinel aumenta la resistencia de la fase fundida del clínker, además del ataque por álcalis.^{53,54} Además, la circonia también incrementa la resistencia a la hidratación y al choque térmico²⁹. La circonia en presencia de MgO genera pequeñas grietas debido a la diferencia del coeficiente de expansión térmica entre la circonia y la magnesita.²⁶

En la literatura, se ha reportado que la circonia es soluble en los cristales MgO reaccionando con el MgO formando una segunda fase (MgZrO_3) mejorando la sinterización.⁵⁵

La adición de circonia en materiales refractarios MgO-CaO es preferible a tamaño de nanopartículas, esto debido a su elevada actividad, teniendo una buena dispersión y una microestructura más homogénea. Lo anterior conlleva a una mayor resistencia a la corrosión de escoria, ya que la circonia incrementa la viscosidad de la fase líquida, inhibiendo una posterior penetración de escoria a elevadas temperaturas.²⁸

Los compósitos que contienen $\text{MgO-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ en presencia de ZrO_2 han presentado una mayor densidad; además de un incremento en las propiedades mecánicas y en el comportamiento térmico. Esto debido a la propagación de microgrietas formadas en la estructura a una corta distancia al entre-conectarse unas con otras, además de la desviación de microgrietas al estar en contacto con ZrO_2 o con poros.⁵⁰

2.16 Equilibrio de fases en base a la disminución de la energía libre de Gibbs.

Hay sistemas en los cuales se requiere predecir cuales fases van a estar estables en ciertas condiciones: temperatura, presión y composición y se requiere obtener como estas relaciones de estabilidad varían cuando los parámetros dados varían.

La primera y la segunda ley de la termodinámica nos permiten definir un criterio donde un sistema químico está o no está en equilibrio.

En un sistema cerrado, la primera ley de la termodinámica se puede escribir como:

$$dE = q + w$$

Donde E es la energía interna de nuestro sistema, q es el calor entrando al sistema y w es el trabajo hecho en el sistema. Si consideramos solo trabajo mecánico asociado con los cambios en el volumen en el sistema, el trabajo puede expresarse como:

$$w = -PdV$$

La segunda ley de la termodinámica es una desigualdad, si consideramos procesos espontáneos y reversibles.

$$dS \geq \frac{q}{T}$$

Despejando q y sustituyendo en la primera ecuación obtenemos la que es llamada la ecuación fundamental de la termodinámica.

$$dE \leq TdS - PdV$$

Esta ecuación nos dice que a entropía constante ($dS=0$) y a volumen ($dV=0$), la energía interna va a decrecer en cualquier proceso espontáneo y va a alcanzar un mínimo en el equilibrio.

Es difícil imaginar un proceso natural o construir un experimento en donde la entropía y el volumen están controlados, por lo mismo se hace un cambio de variables para introducir la energía libre de Gibbs.

$$G = E + PV - TS$$

El diferencial de G es:

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Del cual se tiene un criterio mucho más útil para el equilibrio:

$$dG \leq -SdT + VdP$$

Esta ecuación muestra porqué la energía libre de Gibbs es muy importante: a temperatura constante ($dT=0$) y a presión constante ($dP=0$), tales condiciones son fáciles de hacer en un laboratorio o de imaginar en la naturaleza.

Si $dG \leq 0$ donde el signo menos que aplica para procesos irreversibles o espontáneos (esto es de la segunda ley de la termodinámica) y el signo igual aplica a procesos reversibles o en estados de equilibrio.

En otras palabras, si controlamos P y T, la dirección de aproximación al equilibrio es siempre una disminución de la energía libre de Gibbs, hasta que se alcanza el equilibrio que es cuando la energía libre de Gibbs alcanza un mínimo.

Si no hay valores más bajos de la energía libre de Gibbs accesible para el sistema (un mínimo global) el equilibrio es estable, si una perturbación pudiera volcar el sistema fuera de un mínimo local en G y permitir que evolucione a un mínimo más bajo, entonces estábamos en un estado meta estable.

En la mayoría de los casos la situación común se tiene cuando T y P son constantes, en el que el equilibrio es definido por un mínimo en la energía libre de Gibbs, sin embargo, se debe de tener en cuenta que hay otras situaciones en las que el criterio de equilibrio es diferente. A temperatura y volumen constante, el equilibrio se encuentra en el mínimo de la energía libre de Helmholtz.

$$F = E - TS.$$

A presión y a entropía constante, el equilibrio se encuentra en el mínimo en la entalpía

$$H = E + PV$$

Para una fase, la energía libre de Gibbs es una función de P, T y la composición. Al igual que todas las energías en la termodinámica, G se expresa no en términos absolutos, pero esta relativa a un estado estándar, usualmente a la diferencia de energía relativa a los elementos a 1 bar y a 298.15K. Si la entalpía de formación y la entropía se miden, entonces tenemos G de

$$G=H-TS.$$

Si sabemos G a una temperatura y presión, ya que es una diferencial exacta podemos ver la expresión para dG por encima de caminos reversibles.

Hay diferentes autores que utilizaron la energía libre de Gibbs para ver la estabilidad de compuestos o predecir la formación de compuestos a ciertas condiciones dadas.

Baker et. al presentaron un nuevo método y su prueba matemática para determinar cuándo una solución de equilibrio de fases es incorrecta.⁵⁶ Mostraron una ecuación de estado para predecir el equilibrio de fases de sistemas de 2 fases o de fases multicomponente que coexiste con otras 3 fases.

Zhang et. al describieron algoritmos estocásticos seleccionados y luego revisaron su uso para el análisis de estabilidad de fases por la minimización de energía libre de Gibbs y los parámetros de estimación en los mederos de equilibrio de fases.⁵⁷ Ellos dieron una visión general de optimización global para el modelado y los cálculos del comportamiento de fases en sistemas con y sin reacciones químicas, incluyendo la predicción de azeótropos y puntos críticos.

Shabbar et. al realizaron un análisis termodinámico de un proceso de gasificación usando el modelo de aproximación de minimización de energía libre de Gibbs mediante el método multiplicador de Lagrange.⁵⁸ El modelo de gasificación se formula usando 44 especies en el producto en fase vapor. El modelo se validó en conjunto con un balance de materia y energía de las 44 especies.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1 Materias primas

Considerando que el objetivo principal de la presente investigación se enfoca en el desarrollo de un refractario base MgO-CaZrO_3 con inserciones de nano-óxidos, fue necesario la elaboración de mezclas refractarias haciendo uso de 4 materias primas: magnesia, circonato de calcio y partículas de alúmina y circonia a escala nanométrica.

La magnesia ha sido utilizada incansablemente en los hornos rotarios para la producción de clínker de cemento donde se requiere de una alta temperatura en su proceso. El ambiente altamente corrosivo en el que se desarrolla la composición del cemento conduce a utilizar la alta resistencia térmica que la magnesia posee.³

Sin embargo, la mayor desventaja de los ladrillos de magnesia es su alta sensibilidad al esfuerzo, principalmente, cuando es causado por un choque térmico, el cual puede ser explicado por el alto coeficiente de expansión térmica de la periclase, que es la fase mineral principal de los refractarios. Para la mayor parte de los productos de magnesia, la resistencia al choque térmico es muy pequeña, y usualmente no excede algunos cambios en el aire. La solución a este problema y la cual ha permitido mejorar la resistencia del material para un cambio de temperatura repentino, fue basado en la adición de aditivos modificadores.⁵⁹

El circonato de calcio, es conocido como un material cerámico que es usado en aplicaciones a altas temperaturas, debido a su elevado punto de fusión, además de su excelente resistencia a la corrosión contra los álcalis, ácidos de tierras alcalinas y escorias básicas. El coeficiente de expansión térmica lineal del CaZrO_3 , siendo

una importante característica para la resistencia la choque termino fue registrado en el rango de $8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a $11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el rango de temperatura de 20°C a 900°C .^{60,61} La adición de circonato de calcio a la magnesia o espinela magnesia, representa una mejora significativa en la resistencia química.

Basados en la revisión bibliográfica y considerando los resultados obtenidos de referencias previas sobre investigaciones en materiales cerámicos relacionadas con el concepto de mejoramiento de propiedades mediante nanopartículas, se seleccionaron dos tipos de nano-óxidos para investigar su efecto como aditivo en las características finales de la matriz refractaria MgO-CaZrO_3 específicamente en el desempeño físico, mecánico y rasgos microestructurales. Como se mencionó en el capítulo anterior, las alternativas de nanomateriales bajo estudio fueron el óxido de aluminio (Al_2O_3) y el óxido de circonio (ZrO_2).

Las características iniciales generales de las diferentes materias primas que fueron usadas para la preparación de cuerpos refractarios nano-estructurados de matriz MgO-CaZrO_3 a escala laboratorio son mencionadas a continuación:

- Magnesia comercial de alta pureza-98% (MgO de grado industrial, Magnelec-Ramos Arizpe, Coahuila, México) con un tamaño de partícula promedio $< 45\mu\text{m}$
- Circonato de calcio electrofundido (CaZrO_3) grado reactivo con un 99% de pureza y tamaño promedio de partícula $< 45\mu\text{m}$ (Aldrich).
- Nanopartículas de alúmina- Al_2O_3 proporcionadas por Skyspring Nanomaterials, Inc, USA, tienen un tamaño promedio de partícula de 40nm con un grado de pureza del 99%.
- Nanopartículas de ZrO_2 proporcionadas por Skyspring Nanomaterials, Inc, USA, tienen un tamaño promedio de partícula de 40nm con un grado de pureza del 99%.

3.2 Análisis de materias primas

La composición química de las materias primas determinada por fluorescencia de rayos-X (XRF) mediante un espectroscopio de fluorescencia de rayos-X marca Philips modelo Magi X es proporcionada en la tabla 7

Tabla 7. Composición química de las materias primas obtenida por fluorescencia de rayos-X.

Materia Prima	Óxidos (% en peso)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	PbO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂
η -Al ₂ O ₃	1.010	97.9	0.864	0.127	-	-	-	0.129	-	-
η -ZrO ₂	-	0.511	0.255	-	-	-	0.130	-	0.769	98.40
Magnesia (MgO)	0.630	-	0.064	0.871	90.73	0.020	-	-	-	-
Circonato de Calcio (CaZrO ₃)	-	0.118	-	31.44	0.360	-	-	-	0.067	66.62

La identificación de fases en cada una de las materias primas refractarias fue realizada mediante la técnica de difracción de rayos-X (DRX) empleando la metodología de polvos. Esta técnica se basa en la identificación de fases presentes mediante la comparación con una base de datos de difracción ya existente.

Los resultados de la identificación de fases son mostrados a continuación:

- Magnesia: fase identificada periclase-MgO.
- Circonato de calcio: fase identificada circonato de calcio-CaZrO₃.
- Nanopartículas de alúmina-Al₂O₃: fase identificada corindón-Al₂O₃.
- Nanopartículas de circonia-ZrO₂: fase identificada badeleyita-ZrO₂.

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), se hizo un análisis de la morfología y el tamaño de las nanopartículas utilizadas en la presente investigación.

En la figura 1 se muestra el análisis por MEB de las nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en un medio acuoso, lo anterior con la finalidad de facilitar su dispersión. Se puede observar una morfología de partícula del tipo equiaxial y una amplia distribución de tamaño de partículas desde los 40 nanómetros hasta aglomerados de nanopartículas de media micra. Este fenómeno de aglomeración se presenta debido a la alta energía superficial que poseen las nanopartículas, lo cual hace que sean excepcionalmente activas reaccionando vigorosamente entre sí. Sin embargo, se pudo corroborar que las nanopartículas tienen un tamaño promedio rondando los 40 nanómetros.

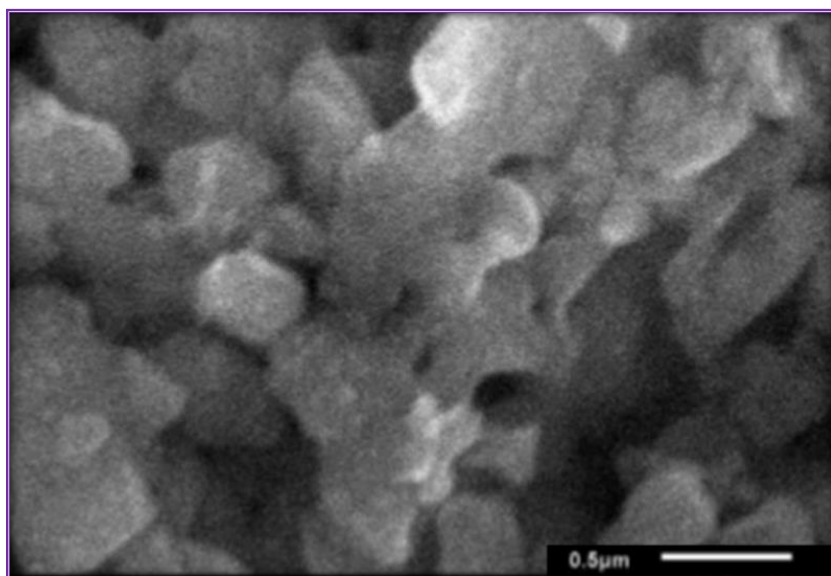


Figura 1. Imagen de MEB de las nanopartículas de α -alúmina a altas magnificaciones en un sistema acuoso.

En la figura 2 y 3 se muestran las nanopartículas de α -alúmina haciendo uso de un agente dispersante Oratan 681 al 5 y 10% en peso, respectivamente. Al igual que

en el uso del medio acuoso, se puede observar una amplia distribución de tamaños de partículas desde los 40 nanómetros hasta aglomerados de nanopartículas de media micra.

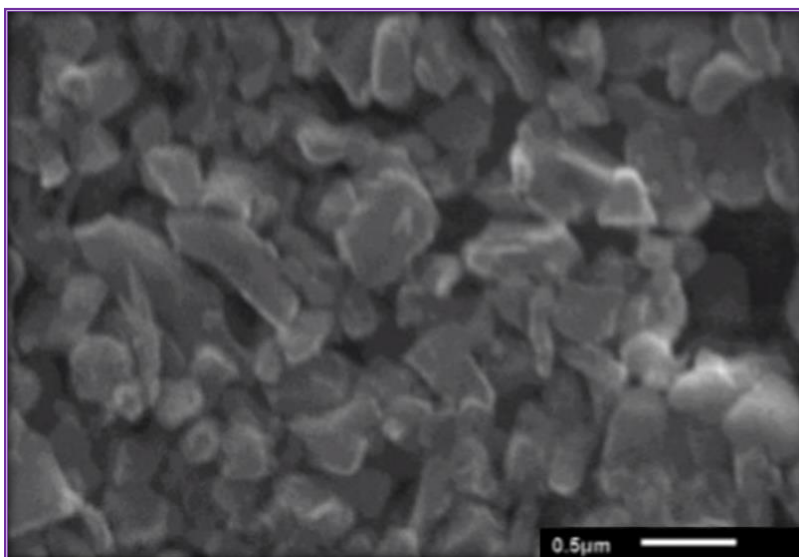


Figura 2. Imagen por medio de MEB de las nanopartículas de α -alúmina a altas magnificaciones en un sistema acuoso con un 5% en peso de las nanopartículas del agente dispersante Oratan 681.

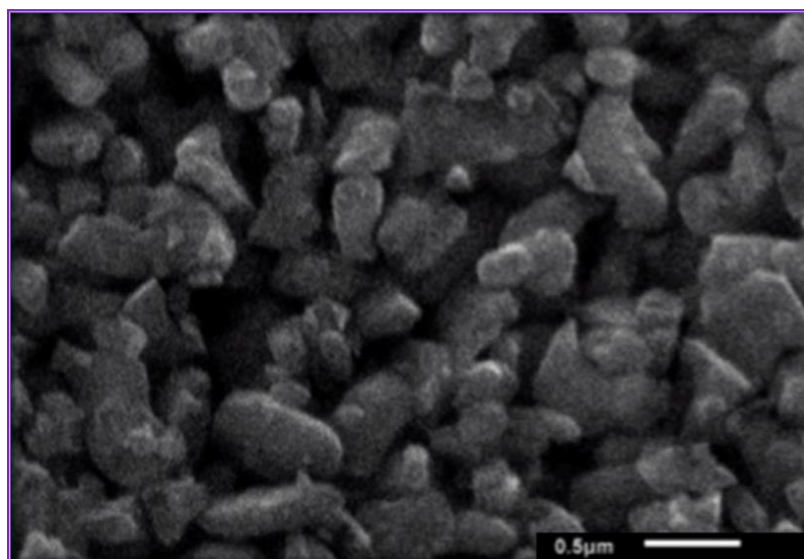


Figura 3. Imagen por medio de MEB de las nanopartículas de α -alúmina a altas magnificaciones en un sistema acuoso con un 10% en peso de las nanopartículas del agente dispersante Oratan 681.

En la figura 4 se muestra una imagen por MEB correspondiente al análisis de las nanopartículas de circonia en un medio acuoso. Dicho análisis resultó en una morfología del tipo quasi-esférica y una amplia distribución de tamaño de partículas desde los 20 nanómetros hasta aglomerados de nanopartículas de 5 a 10 micras.

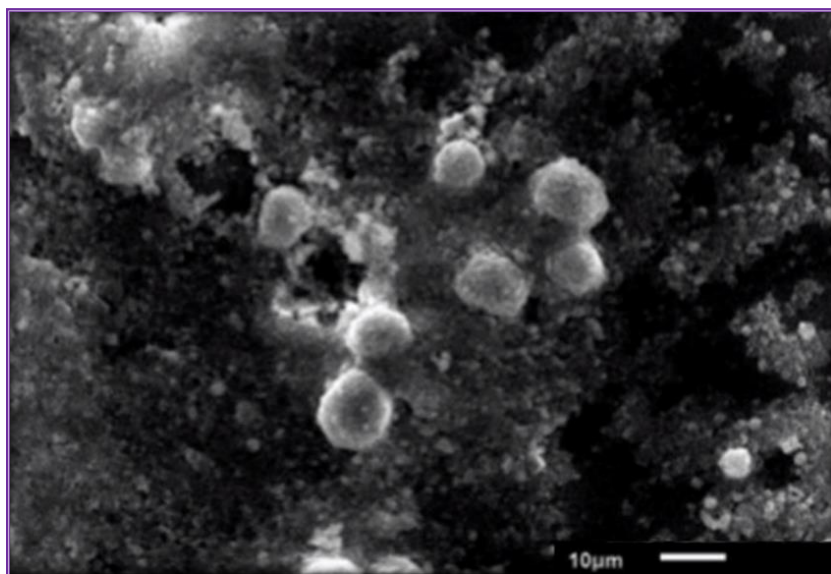


Figura 4. Imagen por medio de microscopía electrónica de barrido de las nanopartículas de circonia a altas magnificaciones en un sistema acuoso.

En las figuras 5 y 6 se muestran las nanopartículas de circonia usando un agente dispersante Zephrym PD3315 al 5 y 10% en peso, respectivamente. Mediante dicho análisis se obtuvo como resultado que hay nanopartículas con tamaños desde los 20 nanómetros hasta aglomerados de nanopartículas de hasta 0.5 micras.

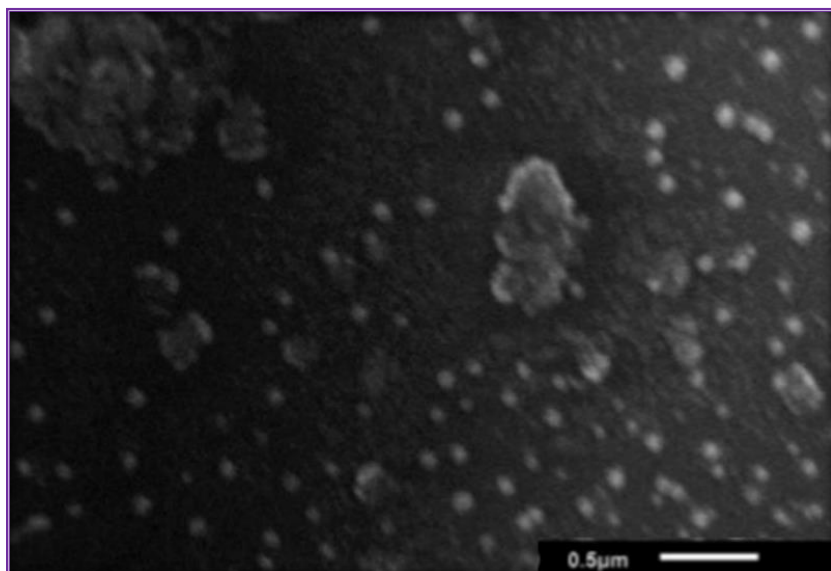


Figura 5. Imagen por medio de MEB de las nanopartículas de circonia a altas magnificaciones en un sistema acuoso con un 5% en peso de las nanopartículas del agente dispersante Zephrym PD3315.

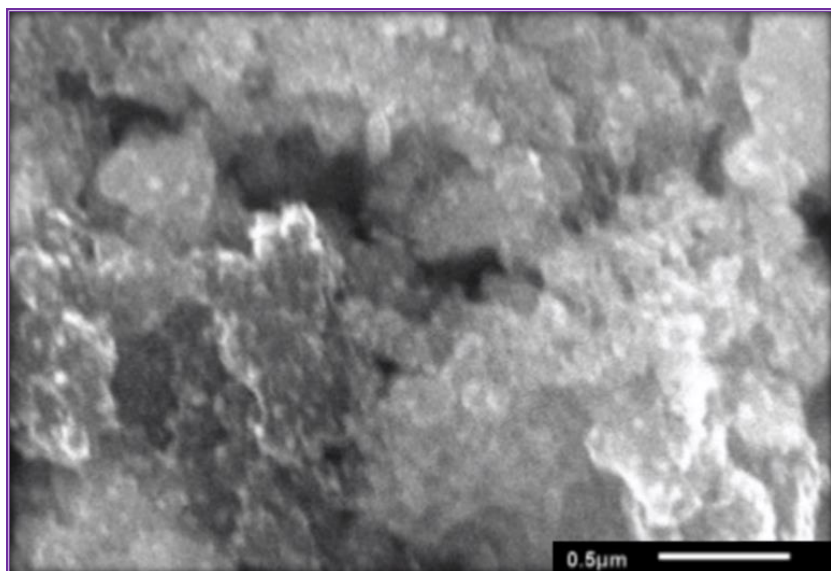


Figura 6. Imagen por medio de MEB de las nanopartículas de circonia a altas magnificaciones en un sistema acuoso con un 10% en peso de las nanopartículas del agente dispersante Zephrym PD3315.

3.3 Diseño de formulaciones refractarias nanoestructuradas

Para evaluar el efecto de la adición de nanopartículas de alúmina y circonia en la matriz refractaria MgO-CaZrO_3 se diseñaron 10 formulaciones experimentales. Así mismo, se diseñó la formulación de control o referencia sin adición de nanopartículas.

En la tabla 8 se presenta la relación de porcentajes en peso de cada materia prima para el diseño de formulaciones refractarias nanoestructuradas propuestas en la presente investigación.

Tabla 8. Diseño de formulaciones propuestas en el presente proyecto de investigación.

Materia Prima	Formulaciones (% en peso)					
	A	B	C	D	E	F
MgO	92	91.5	91	89	87	84
CaZrO ₃	8	8	8	8	8	8
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	0.5	1	3	5	8
		G	H	I	J	K
MgO		91.5	91	89	87	84
CaZrO ₃		8	8	8	8	8
$\eta\text{-ZrO}_2$		0.5	1	3	5	8

3.4 Obtención de probetas refractarias nanoestructuradas.

Para la elaboración de las probetas refractarias, se realizó el pesaje de las materias primas considerando los porcentajes en peso correspondientes a cada formulación experimental. Es importante señalar que cada mezcla refractaria contendrá 14 gramos por probeta experimental elaborada. La secuencia de adición de cada materia prima fue en primer lugar la magnesia, enseguida se adicionó el circonato de calcio y por último la adición de nanopartículas en forma dosificada. El tiempo de mezclado fue 10 minutos por cada mezcla en estado en seco con la finalidad de alcanzar una adecuada homogeneidad de la mezcla.

La metodología para la adición de nanopartículas fue la siguiente: las nanopartículas fueron adicionadas en forma dosificada cada 2 minutos por medio de mezclado mecánico en seco en un tiempo total de 10 minutos por mezcla preparada.

Para conformar el cuerpo cerámico se llevó a cabo un prensado uniaxial utilizando una prensa marca Dogo Tuls con capacidad de 12 toneladas (ver figura 7). Para esta etapa se tuvo sumo cuidado de que el dado estuviera completamente libre de óxido o cualquier impureza, asegurándonos de esta condición mediante un pulido preventivo. Posteriormente, se prosiguió a su engrasado con vaselina con la finalidad de ayudar en el desmolde o expulsión de las probetas refractarias. Para cada formulación se obtuvieron 8 probetas refractarias nanoestructuradas de forma cilíndricas con dimensiones de 2.5 cm de diámetro con aproximadamente 3 cm de altura (ver figura 7). Los parámetros del prensado uniaxial fueron una presión sostenida de 100 MPa durante 2 minutos.

Una vez conformadas las probetas refractarias se llevó a cabo el proceso de sinterización de probetas a una temperatura de 1500°C en un horno de resistencias eléctricas marca Lindberg/blue M modelo BF51524C (ver figura 8). La curva de sinterizado se diseñó con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta llegar a la temperatura de sinterizado, manteniéndose a esa temperatura durante 5 horas y

posteriormente, se enfriaron a una razón de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta temperatura ambiente dentro del horno.



Figura 7. Prensa hidráulica Dogo Tuls con capacidad de 12 toneladas.



Figura 8. Horno eléctrico de resistencias marca Lindberg/Blue M modelo BF51524C.

3.5 Evaluación de propiedades de las probetas experimentales refractarias

Una vez sinterizadas las probetas refractarias de las 11 formulaciones estudiadas en la presente investigación, se realizaron las evaluaciones físicas, cristalográficas, mecánicas y microestructurales de las probetas refractarias. Estas propiedades cobran gran importancia, ya que pueden predecir el comportamiento durante la operación o servicio.

3.5.1 Propiedades físicas

Las propiedades físicas evaluadas durante la presente investigación son la densidad y porosidad. Dichas propiedades son clave para establecer el desempeño en un cuerpo cerámico refractario, ya que están directamente relacionadas con el desarrollo de las propiedades mecánicas y la resistencia al ataque químico contra agentes nocivos.

La determinación de las propiedades físicas se llevó a cabo siguiendo el estándar de la norma ASTM C20 (ver figura 9) mediante el procedimiento del método de agua hirviente. Este método determina la porosidad aparente, densidad, adsorción de agua y gravedad específica aparente.

La norma indica que al iniciar la prueba, el material a ensayar deberá ser secado a una temperatura respetando el rango de 105°C a 110°C por un lapso de tiempo mínimo de 12 horas para cuerpos muy grandes ó 24 horas como mínimo para cuerpos densos. Después del proceso de secado de las probetas experimentales, se prosigue al registro del primer peso, el peso en seco “M”. Las mediciones en peso realizadas deben de tener una exactitud de 0.1 g.

Posteriormente, se colocaron las probetas experimentales en un recipiente que contiene agua. El agua debe totalmente cubrir las probetas, las cuales no deben

estar en contacto entre ellas, ni tocar el fondo del recipiente. Seguido de esto, las probetas son expuestas a una fuente calefactora hasta alcanzar que hierva el agua, manteniéndola hirviendo durante 2 horas. Al finalizar las 2 horas, se retira de la fuente calorífica y permanecen las probetas en reposo en el mismo contenedor por un lapso de 12 horas para ser enfriada a temperatura ambiente. El siguiente paso fue el registro del peso suspendido “S” de las probetas que se encuentran cubiertas con agua en el interior del contenedor. Para llevar a cabo el registro de este peso es necesario contar con una balanza analítica con aditamentos para la evaluación del peso suspendido. Ya registrado el peso suspendido, como último paso se procede a la medición del peso húmedo o saturado “P”. Este peso se mide extrayendo la probeta experimental del agua y eliminando el exceso de agua superficial que contiene; es decir se retira la probeta del contenedor y se elimina el exceso de agua superficial (gotas superficiales) apoyándonos con un paño húmedo, esto se lleva a cabo rodando la probeta gentilmente sobre la superficie del paño. Se debe recordar que solo se debe eliminar el exceso de agua y registrar la medición de forma inmediata.



Figura 9. Procedimiento utilizado para la evaluación de propiedades físicas.

Una vez obtenidas las tres mediciones podremos calcular las propiedades físicas de densidad y porosidad mediante las ecuaciones que aparecen a continuación.

Las variables quedan designadas de la siguiente manera:

M : Peso seco

S : Peso suspendido

P : Peso saturado

Para el cálculo de densidad se hizo uso de la siguiente ecuación:

$$\text{Densidad} = \frac{M}{P - S}$$

La porosidad aparente se expresa en porciento, la relación entre el volumen de poros abiertos de la probeta y su volumen exterior siguiendo la siguiente ecuación:

$$\text{Porosidad aparente (\%)} = \frac{P - M}{P - S} \times 100$$

3.5.2 Propiedades mecánicas

3.5.2.1 Resistencia a la compresión (Cold Crushing Strength-CCS)

Para determinar la resistencia mecánica a la compresión las probetas fueron sometidas al ensayo mediante el uso de una máquina de ensayos mecánicos marca Elle International modelo ABR-AUTO (figura 10) a una velocidad de carga de 0.5 MPa/s.

Los resultados obtenidos del ensayo de compresión se obtienen mediante la siguiente ecuación:

$$S = W/A$$

Donde “S” es igual a CCS en lbf/in² (MPa), “W” es igual a la carga máxima registrada por la máquina de compresión en lbf (N) y “A” es el promedio de las caras de contacto en pulgadas cuadradas-in² (mm²).

Para obtener una lectura confiable es necesario que las caras de contacto a la carga de compresión de la pieza a analizar estén lo más paralelas y planas posibles. Los defectos de las probetas experimentales pueden resultar en valores imprecisos o falsos valores.

Se ensayaron un número total de 6 probetas experimentales por formulación y el valor final es el promedio del valor de resistencia de dichas probetas experimentales.



Figura 10. Máquina de ensayos mecánicos Elle International modelo ABR-AUTO.

3.5.3 Estudio de fases

3.5.3.1 Difracción de Rayos X

Para la determinación de fases cristalinas de las probetas refractarias experimentales, de las probetas ensayadas mecánicamente, se tomó aproximadamente 10-12 g. Posteriormente, se trituro el material en un molino ROCKLABS Modelo, Bench Top Ring Mill, esto con el objetivo de obtener un polvo fino (con tamaño de partícula inferior a $44\mu\text{m}$) para su posterior utilización para el análisis de difracción de rayos-X.

Este proceso fue llevado a cabo en cada una de las formulaciones experimentales propuestas. En la figura 11 se observa el equipo de molienda usado durante la presente investigación.



Figura 11. Molino Rocklabs.

Las muestras fueron analizadas en un difractómetro Panalytical, modelo Empyrean con radiación Cu K α ($\lambda=1.54056$ Å) por la técnica en polvos. Los parámetros que fueron establecidos durante este análisis son los siguientes:

- 1) Rango de 5 a 90°C como límites de ángulos de reflexión 2θ .
- 2) Conteos elaborados cada segundo durante un tiempo de 1 hora.
- 3) Voltaje de 50kV, Amperaje de 25 mA.

3.5.4 Análisis microestructural

3.5.4.1 Microscopio Electrónico de Barrido

El análisis microestructural fue hecho a través del uso de un microscopio electrónico de barrido-MEB (SEM por sus siglas en inglés) marca FEI modelo NOVA NANOSEM 200, el cual es mostrado en la figura 12.

Para el análisis se seleccionó una probeta representativa de cada formulación y se inició su preparación petrográfica. El proceso de preparación superficial se llevó a cabo mediante el uso de una pulidora utilizando lijas de carburo de silicio con número: 80, 120, 180, 220, 320, 500, 600, 800, 1000, 1200, 800/1200, 1200/4000, 2400, 4000, posterior a esto se utilizaron paños de “microcloth” con pasta de diamante de 9, 3 y 1 μm hasta obtener en cada una de las muestras un acabado espejo.

El pulido se realizó usando como agente humectante acetona, se decidió usar este agente líquido en lugar de agua debido a su rápido secado en comparación con el agua, evitando el riesgo de hidratar alguna de las fases presentes. El equipo utilizado para el procedimiento anterior se muestra en la figura 13.



Figura 12. Microscopio electrónico de barrido marca FEI.



Figura 13. Desarrollo del proceso de pulido: (1) Muestra en la pulidora marca Struers LaboPol- 1P modelo CE; (2) Lija de carburo de silicio; (3) Pastas de diamante; (4) Paño de microcloth.

Una vez finalizado el proceso de pulido, se procedió a la preparación para el análisis microestructural mediante el recubrimiento de la superficie por una capa fina de grafito con la finalidad de convertirla conductora de manera tal que pudieran analizarse más eficientemente mediante esta técnica.

Se tomaron imágenes de la microestructura de todas las formulaciones a distintas magnificaciones, además se identificaron las fases mediante el modo de electrones retrodispersados (BSE por sus siglas en inglés) y se realizó análisis cualitativos y semicuantitativos apoyados de la técnica de espectrometría de dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés) incorporada al microscopio electrónico de barrido como se visualiza en la figura 12.

3.5.5 Dureza

La dureza es una de las propiedades más relevantes en la mayoría de los materiales cerámicos. En la presente investigación se usó la dureza Vickers, ya que es el tipo de dureza más reportada en el estudio de materiales cerámicos.

El ensayo de microdureza se llevó a cabo en un microindentador Shimadzu HMV-G, como el que se muestra en la figura 14. La dureza fue evaluada en una superficie totalmente pulida y usando un indentador con punta de carburo de tungsteno. El tiempo de carga fue de 15 segundos con una fuerza de carga establecida en 4.903N, realizando 15 indentaciones por formulación con el objetivo de obtener un promedio de dureza lo más exacto posible. El procedimiento para realizar la prueba fue basado en la norma ASTM- E 384–05a.

Los valores de dureza en cada formulación fueron calculados utilizando la ecuación siguiente

$$HV = 1.854.4 \text{ P/D}^2$$

D : Área de la indentación (μm)

P : Carga aplicada (kgf)

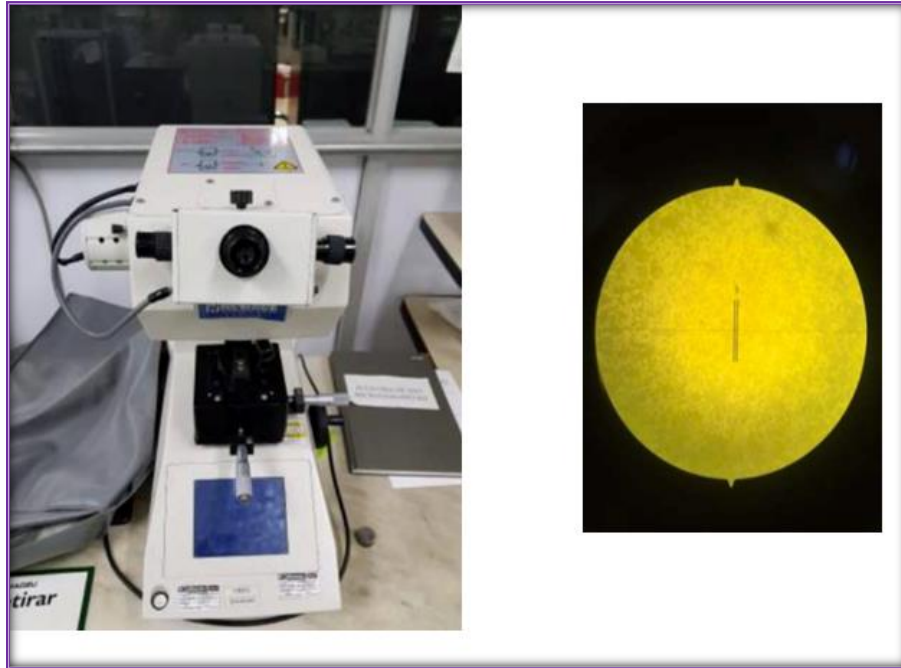


Figura 14. Micro-durómetro de la marca Shimadzu utilizado en el análisis de micro dureza. Vista del objetivo del micro-durómetro Shimadzu, en él se aprecia la superficie de una de las probetas estudiadas previo a la realización de la indentación.

3.5.6 Ataque Químico de los materiales refractarios con clínker de cemento

Se realizó ataque químico con clínker a las probetas tanto para 8% de nanoalúmina como 8 % de nanocirconia.

Para la elaboración de las probetas se eligió y se realizó el pesaje con 75% de refractario y 25% de clínker de cemento. El conformado las probetas se llevaron a

cabo un prensado uniaxial con una presión de 100MPa durante 2 minutos utilizando una prensa marca Dogo Tuls con capacidad de 12 toneladas. Se obtuvieron probetas refractarias con forma cilíndrica de 2.5 cm de diámetro y 3 cm de altura.

Se trataron térmicamente las probetas a 1450°C en una curva de calentamiento de 10°C/min hasta llegar a los 1450°C, manteniendo la temperatura por 5 horas y posteriormente fueron enfriadas a 10°C/min hasta la temperatura ambiente.

Una vez obtenidas las probetas se prepararon petrográficamente con el uso de una pulidora con lijas de carburo de silicio 80, 120, 220, 500, 800, 1200, 2400 y 4000.

Posteriormente se llevaron al microscopio electrónico de barrido analizando las muestras a distintas magnificaciones, identificando las fases con el uso de electrones retrodispersados, además de análisis cuantitativos, tanto a áreas como zonas puntuales con el uso de espectrometría de dispersión de energía.

3.5.7 Simulación de reacciones en el proceso de sinterizado de los sistemas experimentales

La simulación del proceso se llevó a cabo en el programa HSC Chemistry, haciendo uso de los módulos:

- ✓ Sim 8
- ✓ REA
- ✓ EST

3.5.7.1 Simulación de proceso para fases obtenidas

Se simuló el proceso en el programa HSC Chemistry, la simulación se hizo en el módulo SIM 8 versión 8.0.8, como pasos para la simulación se necesitó:

1. Dibujar la unidad del proceso
2. Dibujar los flujos (entradas y salida) (ver figuras 15 y 16).
3. Especificar el módulo en el que se trabajará, en este caso, es el de equilibrio, donde las composiciones de los flujos de salida son calculadas en base a su estabilidad química a una temperatura de salida especificada.
4. Se especificó:
 - ✓ La hoja de entrada (ver figuras 17 y 18)
 - Las fases de entrada
 - Composición de las fases de entrada
 - Cantidad de fases de entrada
 - Presión
 - Temperatura

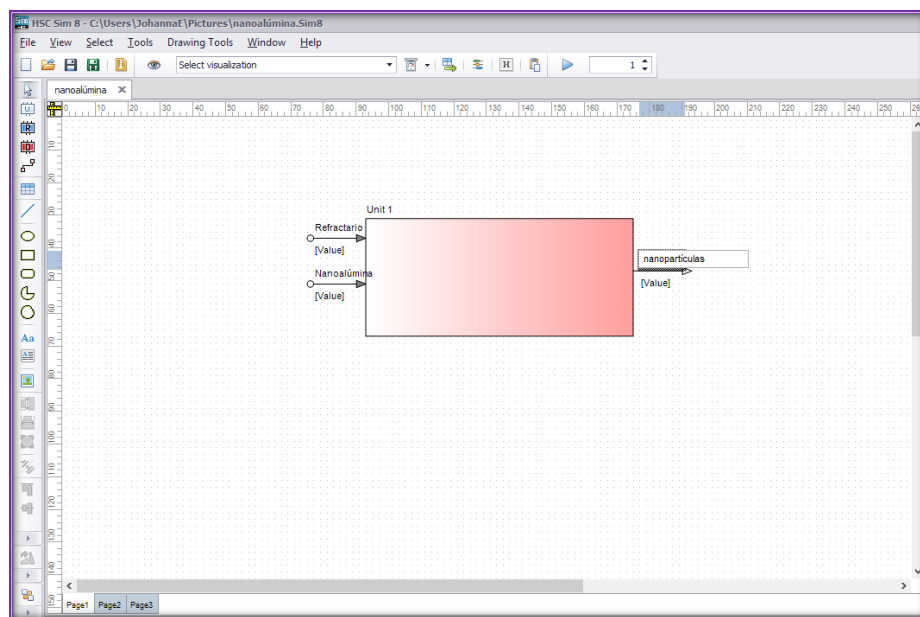


Figura 15. Unidad de proceso con los flujos de entrada y salida de refractario con nanoalúmina.

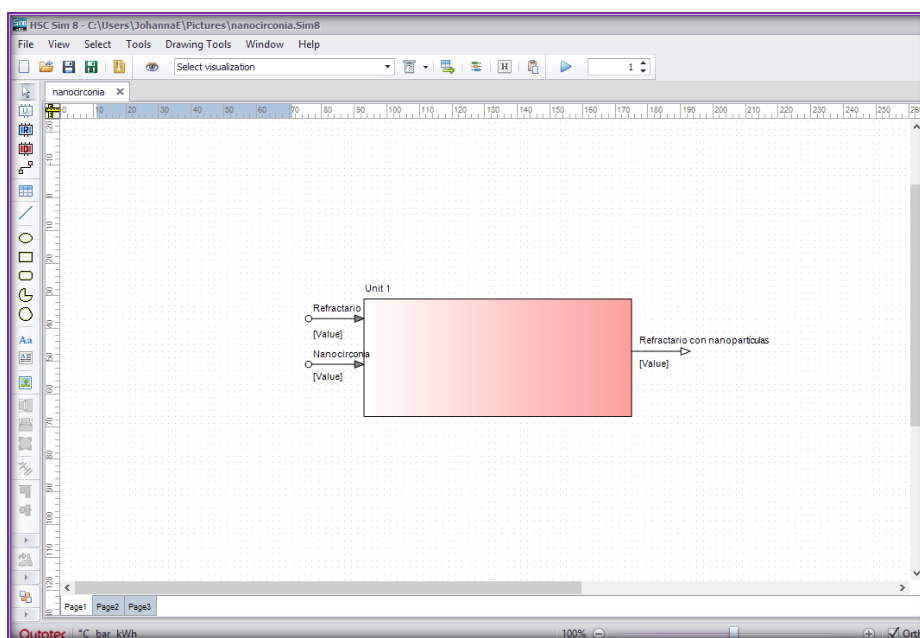
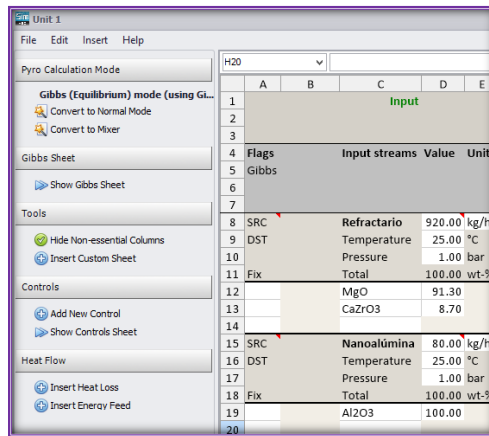
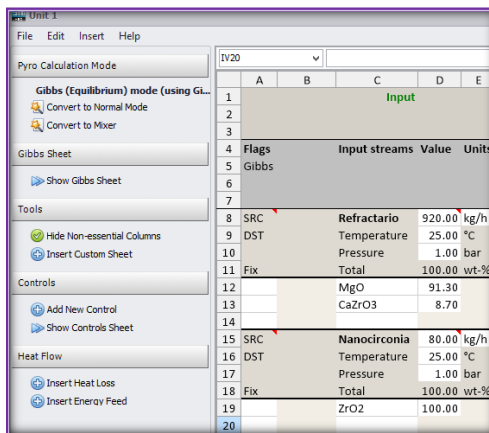


Figura 16. Unidad de proceso con los flujos de entrada y salida de refractario con nanocirconia.



Flags	Input streams	Value	Units
8 SRC	Refractario	920.00	kg/h
9 DST	Temperature	25.00	°C
10	Pressure	1.00	bar
11 Fix	Total	100.00	wt-%
12	MgO	91.30	
13	CaZrO3	8.70	
14			
15 SRC	Nanoalúmina	80.00	kg/h
16 DST	Temperature	25.00	°C
17	Pressure	1.00	bar
18 Fix	Total	100.00	wt-%
19	Al2O3	100.00	
20			

Figura 17. Datos de entrada del proceso. Refractario con nanoalúmina.



Flags	Input streams	Value	Units
8 SRC	Refractario	920.00	kg/h
9 DST	Temperature	25.00	°C
10	Pressure	1.00	bar
11 Fix	Total	100.00	wt-%
12	MgO	91.30	
13	CaZrO3	8.70	
14			
15 SRC	Nanocirconia	80.00	kg/h
16 DST	Temperature	25.00	°C
17	Pressure	1.00	bar
18 Fix	Total	100.00	wt-%
19	ZrO2	100.00	
20			

Figura 18. Datos de entrada del proceso. Refractario con nanocirconia.

✓ La hoja de salida (ver figuras 19 y 20)

- Fase de salida y los compuestos que se esperan
- Temperatura
- Presión del sistema.

Output	
Flags	Output streams
SRC	Refractario con i
DST	Temperature
Fix	Pressure
	Total
	MgO
	CaZrO3
	Al2O3
	MgO*Al2O3

Figura 19. Fases de salida de refractario con nanoalúmina.

Output	
Flags	Output streams
SRC	Refractario con nanopartículas
DST	Temperature
Fix	Pressure
	Total
	MgO
	CaZrO3
	ZrO2
	MgZrO3

Figura 20. Fases de salida de refractario con nanocirconia.

El programa cuenta con más de 280,000 especies incluyendo sustancias puras y especies acuosas, si no hay un compuesto en específico en la base de datos, dicho compuesto se da de alta en una base de datos propia por el usuario, en este caso se tuvo que dar de alta los compuestos:

- ✓ $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
- ✓ MgZrO_3

El alta de los compuestos se da con datos termodinámicos del mismo, estos datos fueron estimados en el programa HSC con el módulo EST (ver figuras 21 y 22), se estimó:

- ✓ Entalpía de formación a 298.15K
- ✓ Entropía
- ✓ Cp a 298.15K
- ✓ Cp en función de la temperatura.

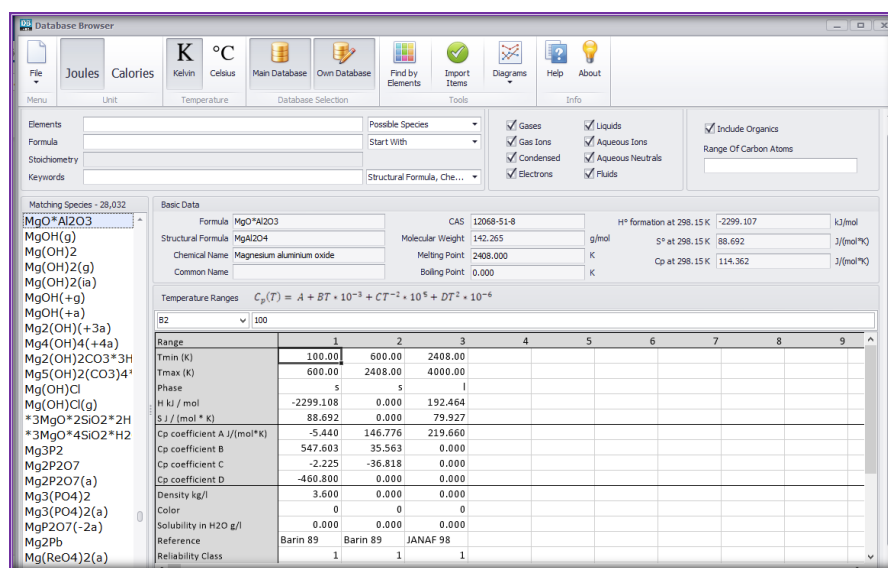


Figura 21. Datos termodinámicos estimados y dada de alta en el software para el compuesto MgO·Al2O3.

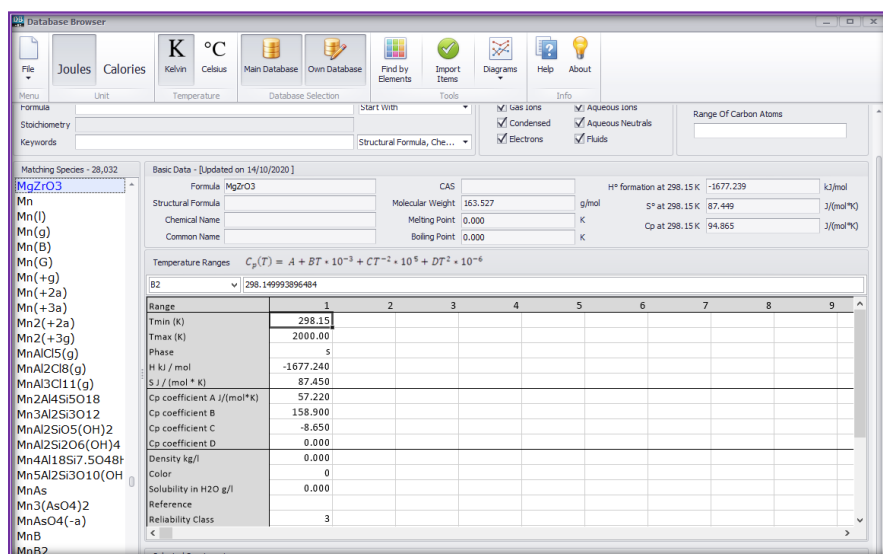


Figura 22. Datos termodinámicos estimados y dada de alta en el software para el compuesto MgZrO3.

3.5.7.2 Simulación de reacciones del proceso

Para ver los posibles compuestos formados se propusieron reacciones y se dieron de alta en el módulo REA, específicamente con un gráfico de la energía libre de Gibbs se predijo la estabilidad de los compuestos esperados a diferentes temperaturas, obteniendo una posible temperatura de formación del compuesto.

Capítulo 4.

Resultados y discusiones

4.1 Difracción de rayos-X

- ✓ **Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO_3 dopados con nanopartículas de alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)**

En la figura 23 se muestran los resultados del análisis de difracción de rayos-X de los cuerpos cerámicos refractarios con adición de partículas de alúmina en comparación con el patrón de difracción de la formulación base (MgO-CaZrO_3). Se puede apreciar en la figura la identificación de las siguientes fases:

- ✓ Magnesita (MgO)
- ✓ Circonato de Calcio (CaZrO_3)
- ✓ Espinela Magnesita-Alúmina (MgAl_2O_4)

La magnesita y el circonato de calcio son fases pertenecientes a la matriz. Además, se aprecia la existencia de la fase espinela magnesita-alúmina, la cual fue formada por la reacción in. Situ del MgO y la Al_2O_3 . Es claro que, conforme se aumenta la cantidad de nanopartículas de alúmina, hay un aumento de la cantidad dicha espinela.

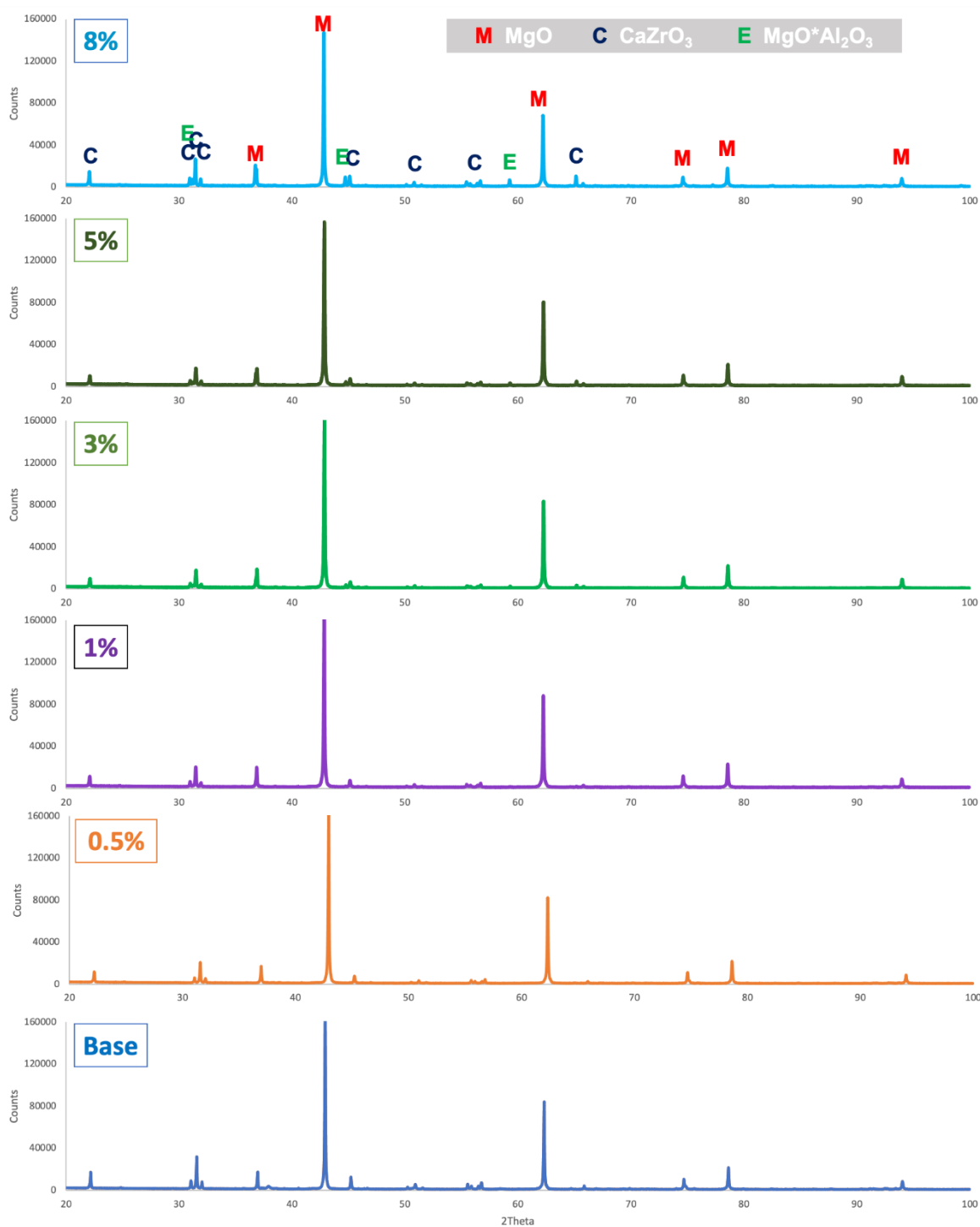


Figura 23. Patrón de Difracción de rayos-X de los cuerpos cerámicos con adición de nanopartículas de alúmina, mostrando formación de un espinel magnesita-alúmina, en conjunto con los compuestos de la matriz: MgO y CaZrO₃

✓ **Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO_3 dopados con nanopartículas de circonia (ZrO_2)**

En la figura 24 se muestran los resultados de difracción de rayos-X de los cuerpos cerámicos refractarios con adición de nanopartículas de circonia en comparación con el patrón de difracción de rayos-X de la formulación base. Se puede apreciar en la figura la identificación de las siguientes fases:

- ✓ Magnesia (MgO)
- ✓ Circonato de Calcio (CaZrO_3)
- ✓ Circonia (ZrO_2)
- ✓ Circonato de Magnesio (MgZrO_3)

La magnesia y el circonato de calcio son los principales constituyentes de la matriz refractaria. Así mismo, se puede apreciar que existe circonia remanente; es decir sin reaccionar, la cual es proveniente de la adición de nanopartículas de circonia. Además, se pudo identificar la existencia o formación de la fase circonato de magnesio y su aumenta conforma se incrementa la adición de las nanopartículas de circonia.

La fase de circonato de magnesio es una fase refractaria con un punto de fusión de 2060°C y una densidad de 4.23 g/cm^3 .

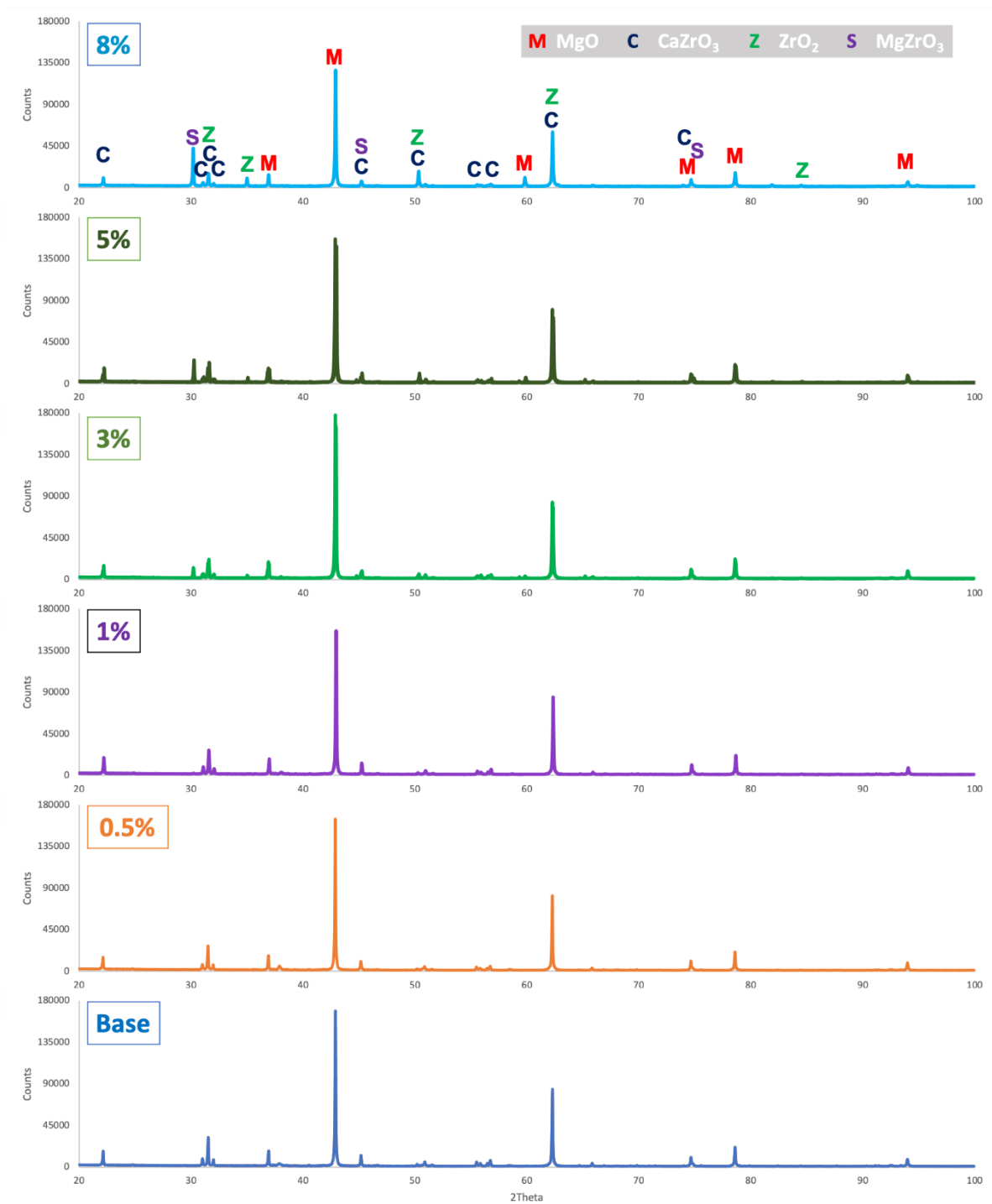


Figura 24. Patrón de Difracción de rayos-X de los cuerpos cerámicos con adición de nanopartículas de circonia, mostrando los componentes de la base: MgO y CaZrO_3 en conjunto con circonia y circonato de magnesio.

4.2 Análisis microestructural

✓ Sistema cerámico refractario base (MgO-CaZrO₃)

En la figura 25 se muestra imágenes de MEB de la microestructura general correspondiente a la formulación base o de control (MgO-CaZrO₃), es decir sin adición de nanopartículas. En ella se puede apreciar que la matriz refractaria está constituida básicamente de la presencia de dos fases. La primera de ellas de color gris oscuro correspondiente a la fase magnesia-MgO (etiquetada en la imagen como M), esto corroborado mediante el análisis químico por EDS. La otra fase de color blanco brillante corresponde a la fase circonato de calcio-CaZrO₃ (etiquetada en la imagen como CZ), corroborado también mediante el análisis químico por EDS. La fase magnesia se presenta en la forma de granos con morfología equiaxial, los cuales poseen un tamaño de partícula fina que varían en un rango de 1 µm hasta 5 µm de diámetro. Mientras que la fase circonato de calcio, se presenta como aglomerados alargados que varían en tamaño desde las 10 µm hasta las 100 µm de largo, así mismo se pueden observar partículas de circonato de calcio individuales de tamaño inferior a las 10 µm en diámetro. La morfología de las partículas de circonato de calcio tiende a ser aparentemente del tipo cuasi-esférico.

Con lo que respecta a la porosidad se aprecia en las imágenes un grado de porosidad medio-alto. Recordando que para que un refractario la porosidad no debe de exceder el 18% para ser considerado adecuado. Mediante un rápido análisis de imagen, se establece un valor aproximado del 19% de porosidad. Así mismo, se aprecia granos con morfología del tipo irregular en la mayoría de los casos.

En la figura 26 se muestra imágenes por MEB de la microestructura de la formulación base a magnificaciones más altas, en donde es posible apreciar el fuerte enlace directo entre las partículas de magnesia y circonato de calcio.

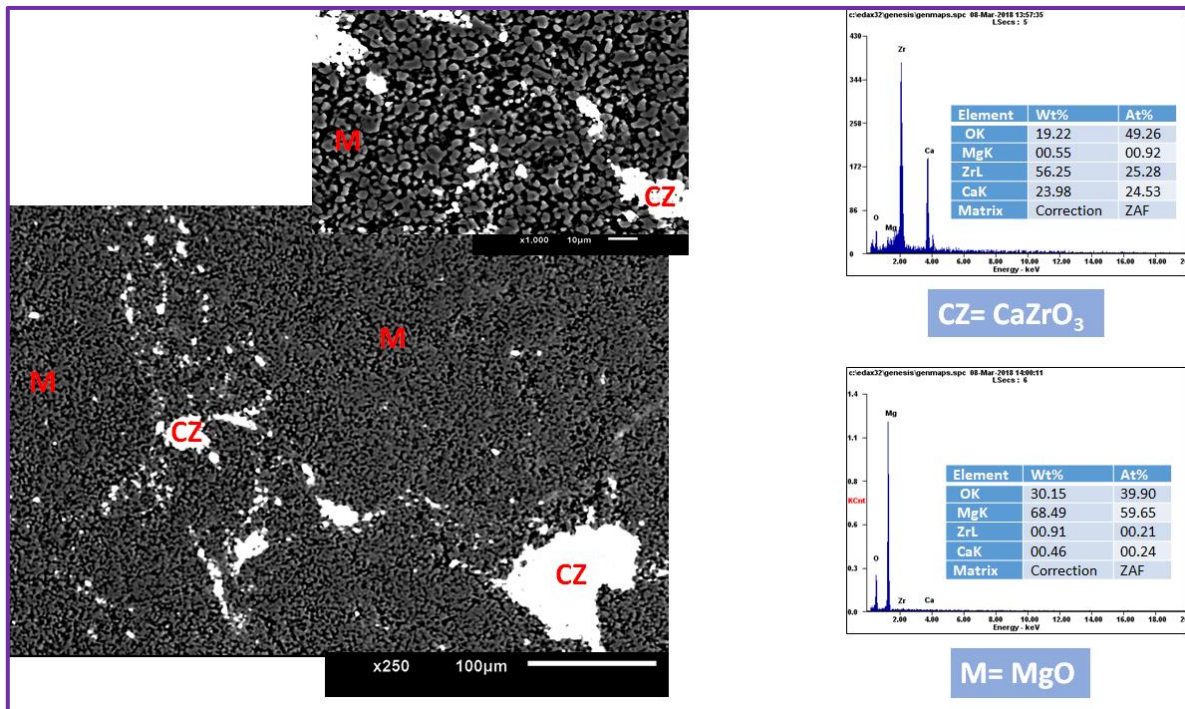


Figura 25. Microestructura por Microscopio Electrónico de Barrido del sistema base (MgO-CaZrO_3). En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio.

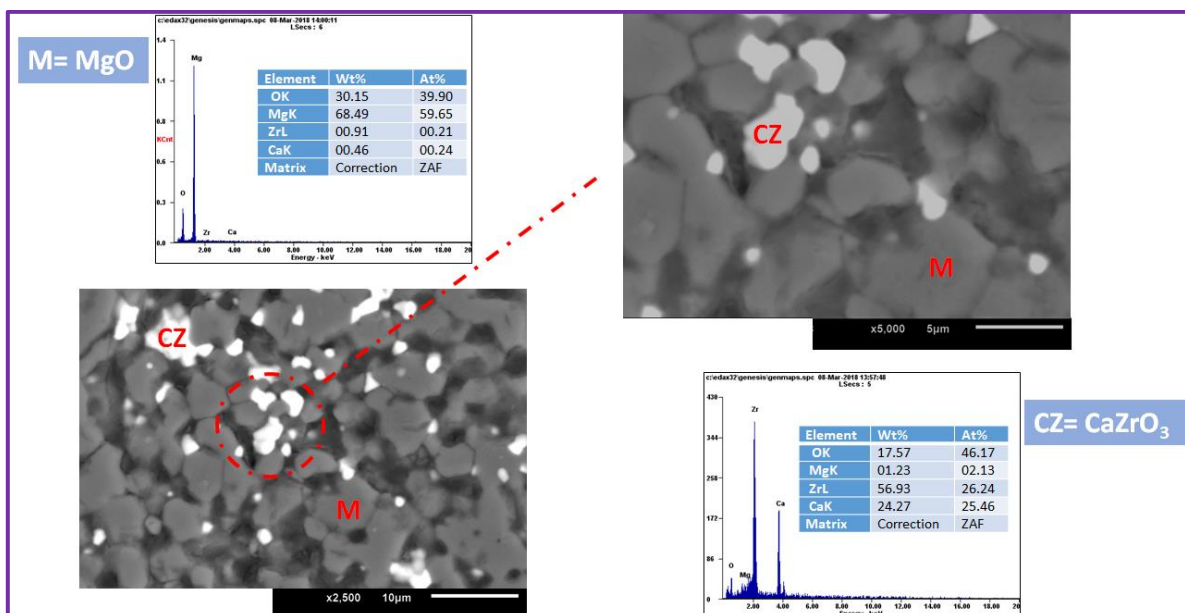


Figura 26. Microestructura del sistema base (MgO-CaZrO_3) en donde se puede apreciar el fuerte enlace directo entre la magnesia y el circonato de calcio. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio.

En la figura 27 se muestra imágenes de MEB en donde se aprecia la interfase entre los granos de MgO y CaZrO₃. Claramente se puede apreciar que el enlace directo es fuerte. Además a una magnificación de 4000 se alcanza a ver los ángulos dihédricos entre las partículas de CaZrO₃ los cuales son mayores a 120°, indicando un buen proceso de sinterización.

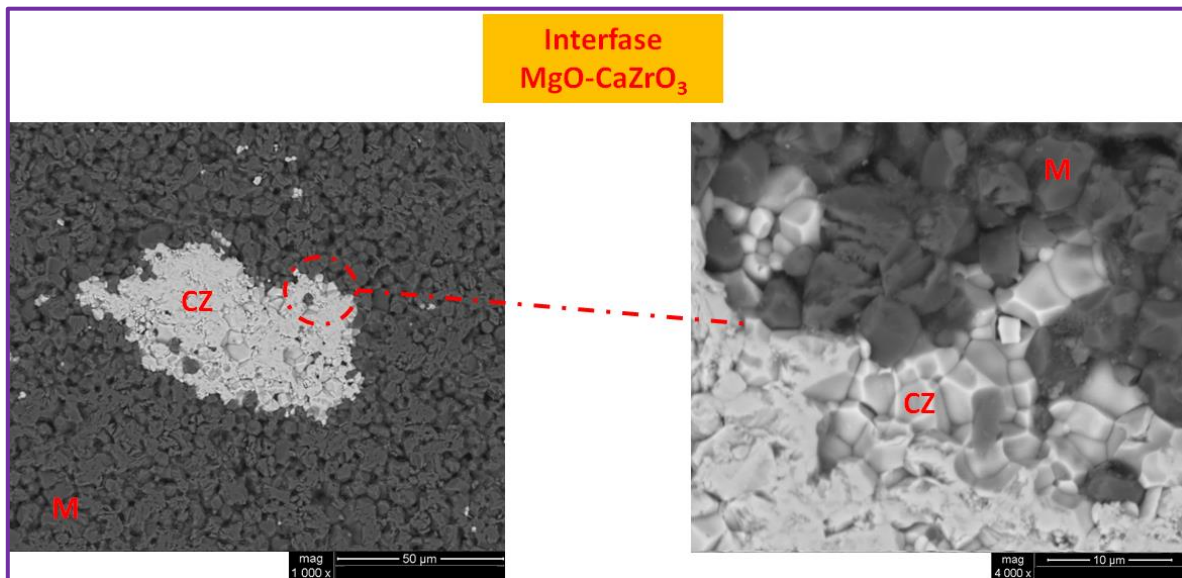


Figura 27. Microestructura del sistema base (MgO-CaZrO₃) en donde se aprecia la interfase magnesia-circonato de calcio. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio.

✓ **Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO₃ dopados con nanopartículas de alúmina (α -Al₂O₃)**

En la figura 28 se muestra imágenes de MEB de la microestructura general a bajas magnificaciones correspondiente a la formulación con contenidos de 0.5 % en peso de nanopartículas de α -Al₂O₃. En las imágenes se aprecia una microestructura con una buena distribución de fases con un grado medio-alto de porosidad. Mediante el análisis microestructural se observó que la matriz refractaria está principalmente constituida por dos fases.

Así como en el análisis microestructural del sistema base, la magnesia fue identificada de color gris oscuro etiquetada en la imagen como M, la cual fue

corroborada mediante el análisis químico por EDS. La otra fase corresponde al circonato de calcio- CaZrO_3 de color blanco brillante (etiquetada en las imágenes como CZ) y corroborado mediante el análisis químico por EDS. La fase magnesia se presenta en la forma de partículas equiaxiales, las cuales son de tamaño fino, variando en un rango de 1 μm hasta 5 μm de diámetro. Mientras que la fase circonato de calcio, se presenta como aglomerados de morfología alargada que varían en tamaño desde las 5 μm hasta las 50 μm de largo. Así mismo, se pueden observar partículas de circonato de calcio individuales de tamaño inferior a las 5 μm en diámetro y con morfología cuasi-esférica.

Durante el análisis a esta concentración de adición de nanopartículas (0.5% en peso) no fue posible detectar la fase alúmina o alguna formación de nueva fase, tal como la fase esperada de espinela magnesia-alúmina.

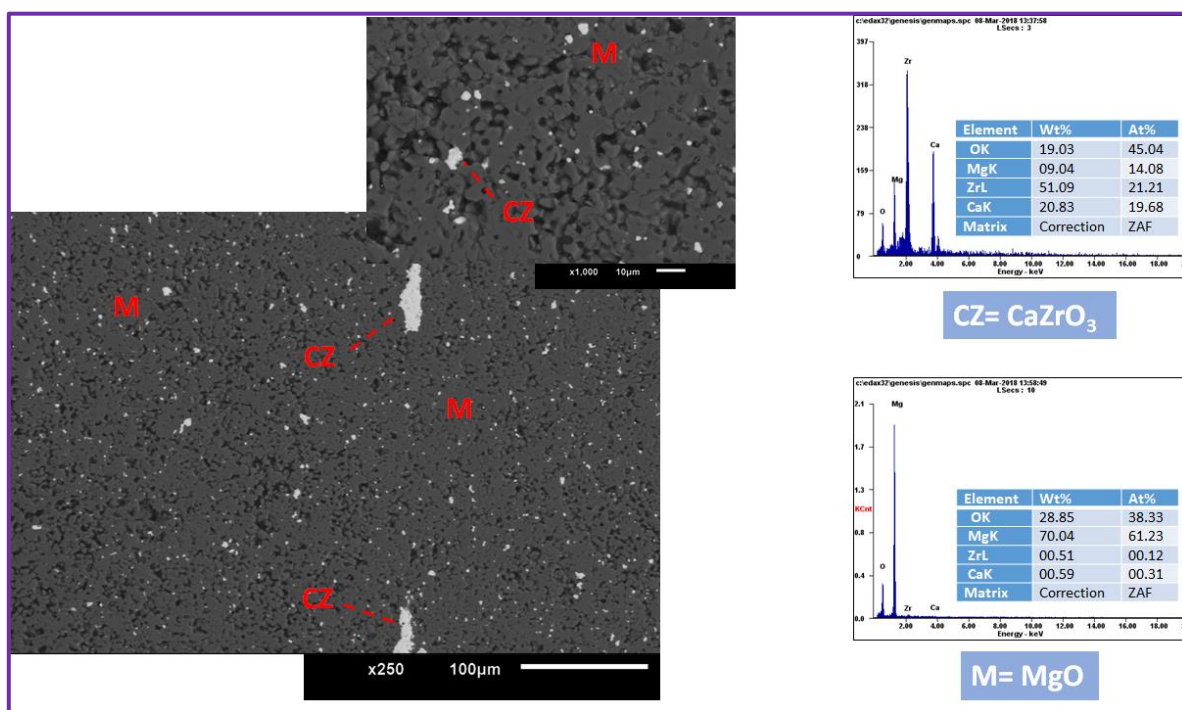


Figura 28. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 0.5% en peso de nanopartículas de alúmina. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio.

La figura 29 corresponde a una serie de imágenes de MEB de la microestructura correspondiente a las formulación con adición de 0.5% de nanopartículas de alúmina a magnificaciones de 500 X, 2000 X y 5000 X. En estas imágenes se observa que la dispersión de las partículas de circonato de calcio es homogénea en toda la matriz; además se aprecia que las partículas de CaZrO_3 a esta escala son del tipo cuasi-esféricas. El enlace directo entre el circonato de calcio y la magnesia es fuerte, lo cual concuerda con lo reportado en literatura.

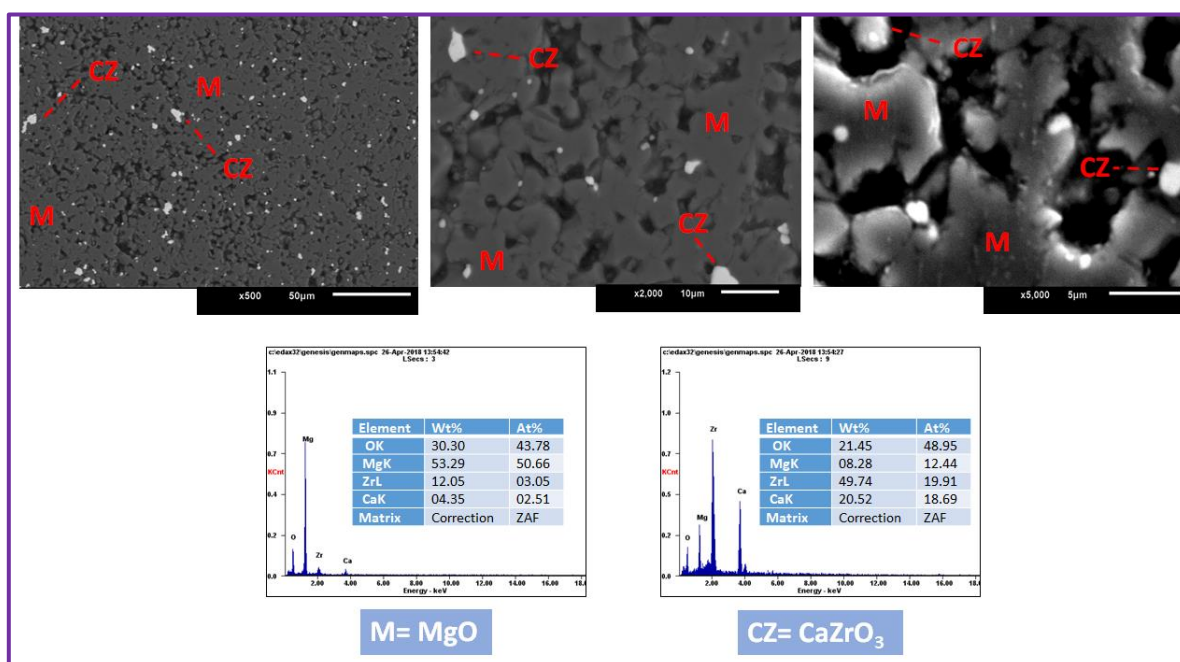


Figura 29. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 0.5% en peso de nanopartículas de alúmina a 500X, 2000X y 5000X. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio.

La microestructura correspondiente a la formulación con un 1% en peso de adición de nanopartículas de alúmina es mostrada en las imágenes de la figura 30. Como se puede observar, la microestructura está constituida por 2 fases completamente perceptibles a bajas magnificaciones. La magnesia que corresponde a la fase oscura y el circonato de calcio identificado como la fase de color blanca brillante. Es claro que la fase de mayor concentración es la magnesia con partículas de tamaño fino ($< 5 \mu\text{m}$ en diámetro). Homogéneamente distribuida y de menor concentración

se encuentra la fase circonato de calcio, la cual se presenta en la forma de aglomerados que llegan a alcanzar hasta las 75 μm de largo pero también se presentan aglomerados más pequeños de alrededor de 20 μm a las 5 μm de diámetro y partículas individuales menores a las 5 μm de morfología cuasi-esféricas.

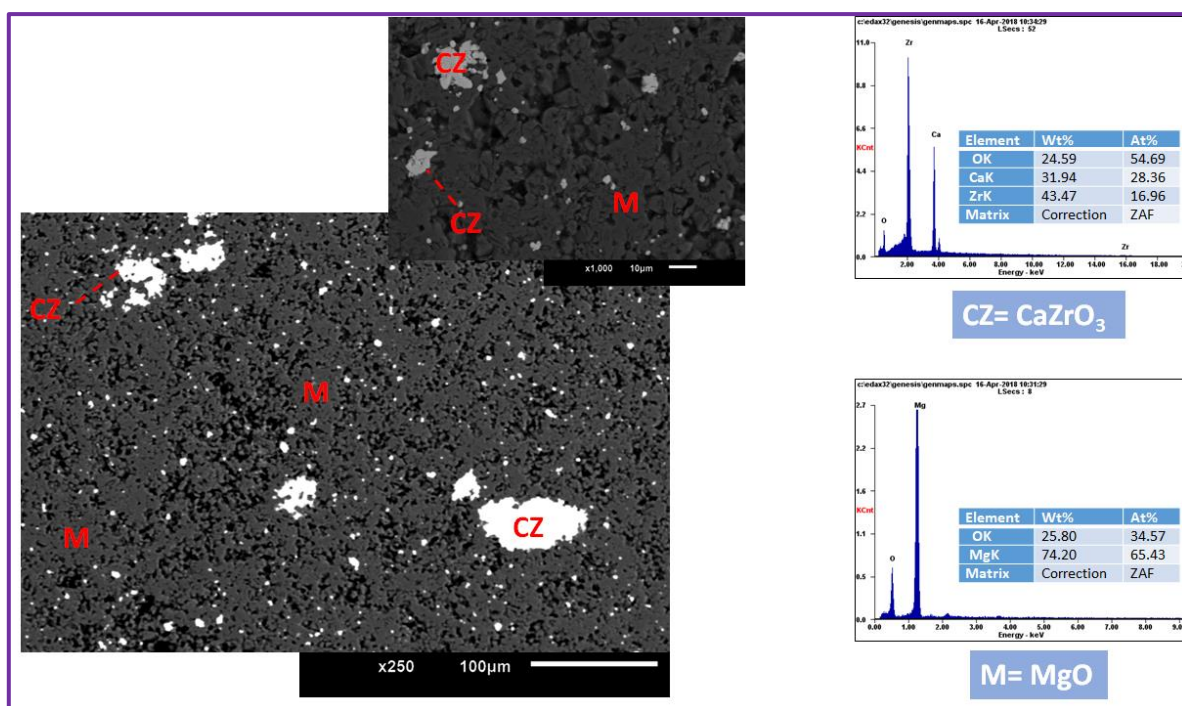


Figura 30. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 1% en peso de nanopartículas de alúmina a 250X. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio.

Ya que la fase alúmina o la formación de alguna fase a partir de alúmina no fueron perceptible, se llevó a cabo un barrido por EDS de toda el área microestructural de interés con la finalidad de identificar alguna fase con concentraciones de aluminio. El resultado fue el registro de trazas de aluminio, lo cual puede indicar la presencia de alúmina en la forma de nanopartículas o de la formación de alguna fase proveniente de la reacción de la alúmina con la fase magnesia (ver figura 31).

En la figura 31 también se aprecia el enlace directo entre la magnesia y el circonato de calcio.

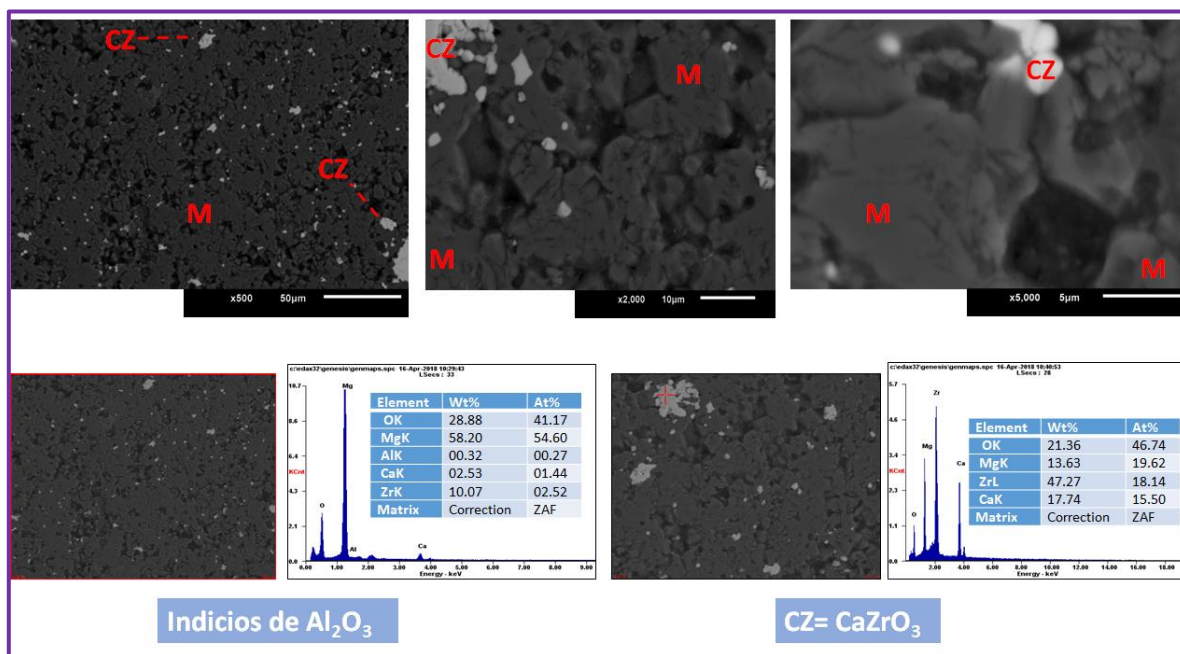


Figura 31. Microestructura del sistema $MgO-CaZrO_3$ con adición del 1% en peso de nanopartículas de alúmina a 500X, 2000X y 5000X. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio. Se registraron trazas de aluminio, lo cual puede estar indicando la existencia de nanopartículas de alúmina o la formación de una nueva fase a partir de la alúmina..

En la figura 32 se observan imágenes a bajas magnificaciones por MEB correspondientes a la microestructura de la formulación con adición del 3% en peso de nanopartículas de alúmina. A esta concentración de nanopartículas, ya es evidente en la microestructura la existencia de 3 fases. Tal como ya ha sido repetitivo durante el análisis microestructural de este sistema, se observan, las dos fases habituales; es decir la magnesia y el circonato de calcio con las características comunes ya antes mencionadas; sin embargo, algunas diferencias fueron registradas tales como: (i) aglomerado de partículas de circonato de calcio, los cuales se aprecian claramente más grandes considerando las dimensiones ya registradas por las anteriores formulaciones (0.5% y 1% de adición de nanopartículas, estos tienen dimensiones que van desde las 40 μm hasta las 260

μm , (ii) el grado de porosidad es muy parecido a lo ya observado en las formulaciones anteriores.

Por otra parte, como se hizo anteriormente mención en las imágenes de la figura 32, es posible detectar una tercer fase cuyas características son peculiares ya que alrededor de esta fase se forma un tipo de grieta circunferencial, lo cual nos da un indicio de estar directamente relacionado a la expansión volumétrica ($\sim 8\%$) durante la formación de la fase del tipo espinel magnesia-alúmina. La tonalidad de esta fase se asemeja mucho a la magnesia; sin embargo, si hay diferencias, ya que se presenta como una fase un poco más brillante. Una vez que se realizó el análisis químico por EDS, se tiene como resultado que efectivamente esta fase se trata de la fase espinela magnesia-alúmina.

Básicamente lo que se puede deducir por las características de esta fase en la microestructura, es que un grupo de nanopartículas de alúmina reaccionan con la magnesia y forman in. Situ a la fase espinela magnesia-alúmina; por lo cual, se visualizan aglomerados de partículas de espinela de tamaños aproximados a las $150\ \mu\text{m}$ de largo.

En la figura 33 y 34 se muestran imágenes de la fase espinela de forma más detallada. Como se puede observar las partículas son de morfología equiaxial con tamaños de partícula que van desde de $1\ \mu\text{m}$ hasta las $5\ \mu\text{m}$.

Esta reportado en literatura que el sistema de microgrietas que se genera en la matriz refractaria mediante la formación in. Situ de la fase espinela es benéfico hasta cierto grado, impactando en una mejora a la resistencia mecánica del cuerpo cerámico. Esta mejora en la resistencia mecánica se lleva a cabo mediante un mecanismo de desviación de la grieta o absorción de grieta debido a las microgrietas que se forman alrededor de la espinela magnesia-alúmina.

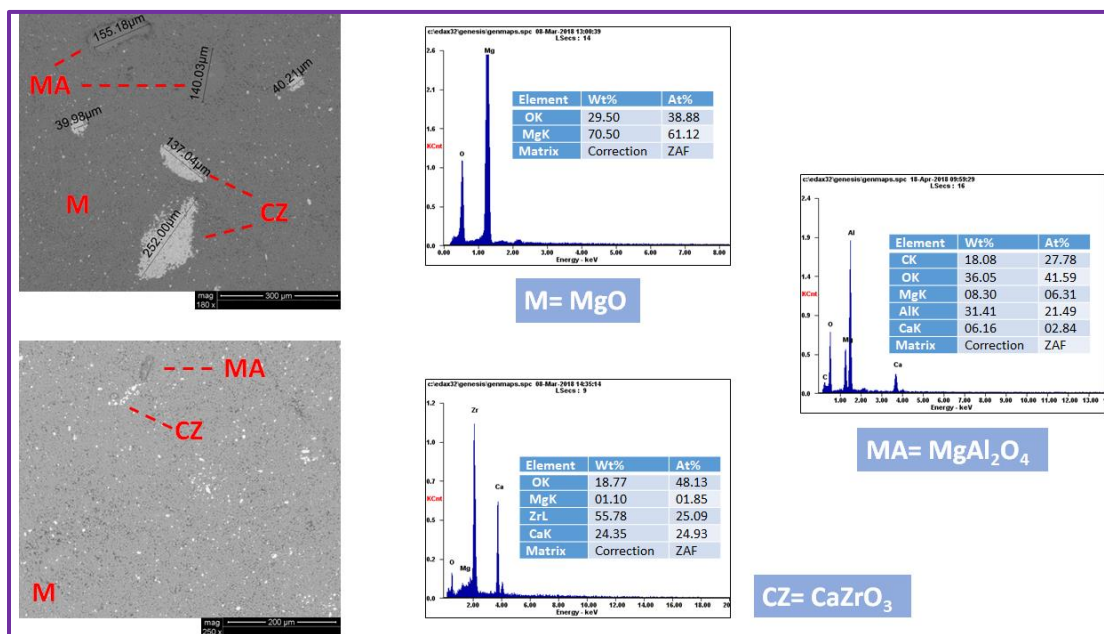


Figura 32. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 3% en peso de nanopartículas de alúmina a 180X y 250X. En las imágenes, M=Magnesita, CZ=Circonato de calcio, MA=espinela magnesia-alúmina. Se pudo corroborar la formación de la fase espinela magnesia-alúmina mediante análisis por EDS

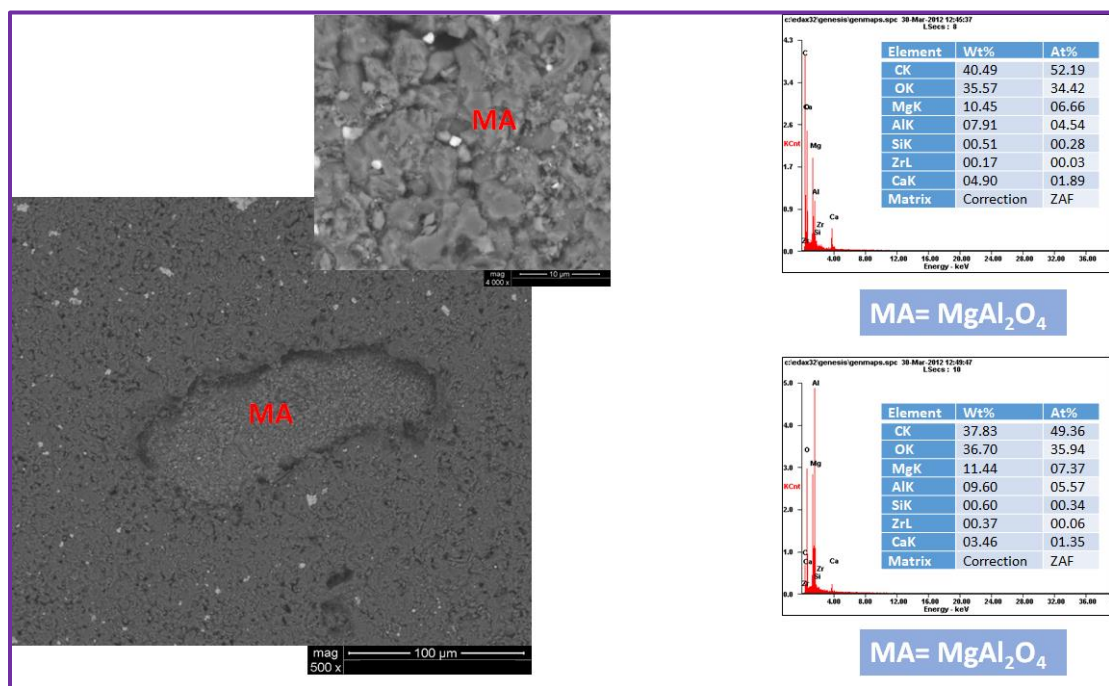


Figura 33. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 3% en peso de nanopartículas de alúmina a 500 X y 4000X. En las imágenes, MA=espinela magnesia-alúmina. Se observa las grietas resultantes de la expansión volumétrica causada por la formación in. Situ de MgAl_2O_4 .

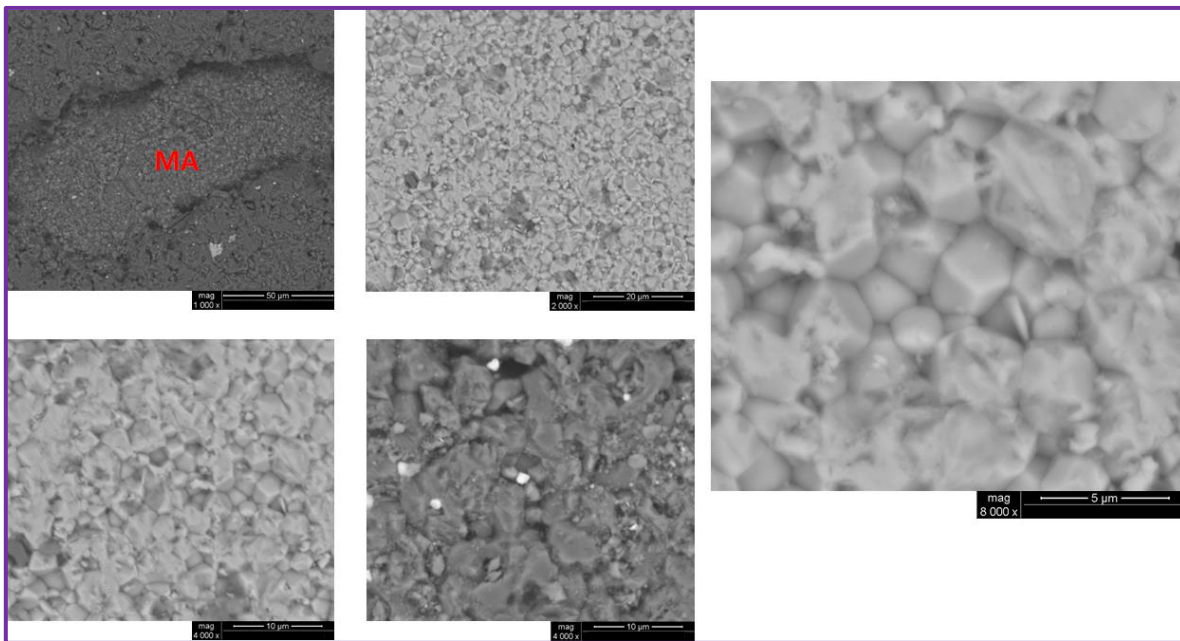


Figura 34. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 3% en peso de nanopartículas de alúmina a 1000 X, 2000X, 4000X y 8000X. En las imágenes, MA=espinela magnesia-alúmina. Se observa las partículas equiaxiales de tamaño desde $1\mu\text{m}$ hasta $5\mu\text{m}$.

En la figura 35, se muestra una serie de imágenes que corresponden a la microestructura a bajas magnificaciones de la formulación con adición del 5% en peso de nanopartículas de alúmina. La microestructura está compuesta por tres fases principales, las cuales son perfectamente visibles: magnesia, circonato de calcio y espinel magnesia-alúmina. A través del análisis se puede apreciar una matriz continua de magnesia, en la cual se encuentra homogéneamente distribuida la fase circonato de calcio. Las partículas de circonato de calcio se les pueden encontrar como partículas individuales con tamaños de 5 a $20\mu\text{m}$ o como aglomerado de partículas. Los aglomerados de circonato de calcio aparecen desde rangos de $100\mu\text{m}$ hasta las $300\mu\text{m}$. Con respecto a la fase espinela magnesia-alúmina, es evidente su presencia en donde se aprecian aglomerados de partículas que van desde tamaños de $100\mu\text{m}$ a $500\mu\text{m}$.

En la figura 36 se puede observar más detalladamente como los aglomerados de espinela magnesia-alúmina están formados de partículas con tamaños desde las $0.5\mu\text{m}$ hasta las $5\mu\text{m}$. La morfología sigue siendo del tipo equiaxial.

En la figura 37 se muestran imágenes de MEB en donde se aprecia la interfase entre los granos de MgO y CaZrO_3 . El enlace directo es fuerte y a una magnificación de 5000X se aprecian ángulos dihédricos ($> 120^\circ$) entre las partículas de CaZrO_3 , indicando un buen proceso de sinterización.

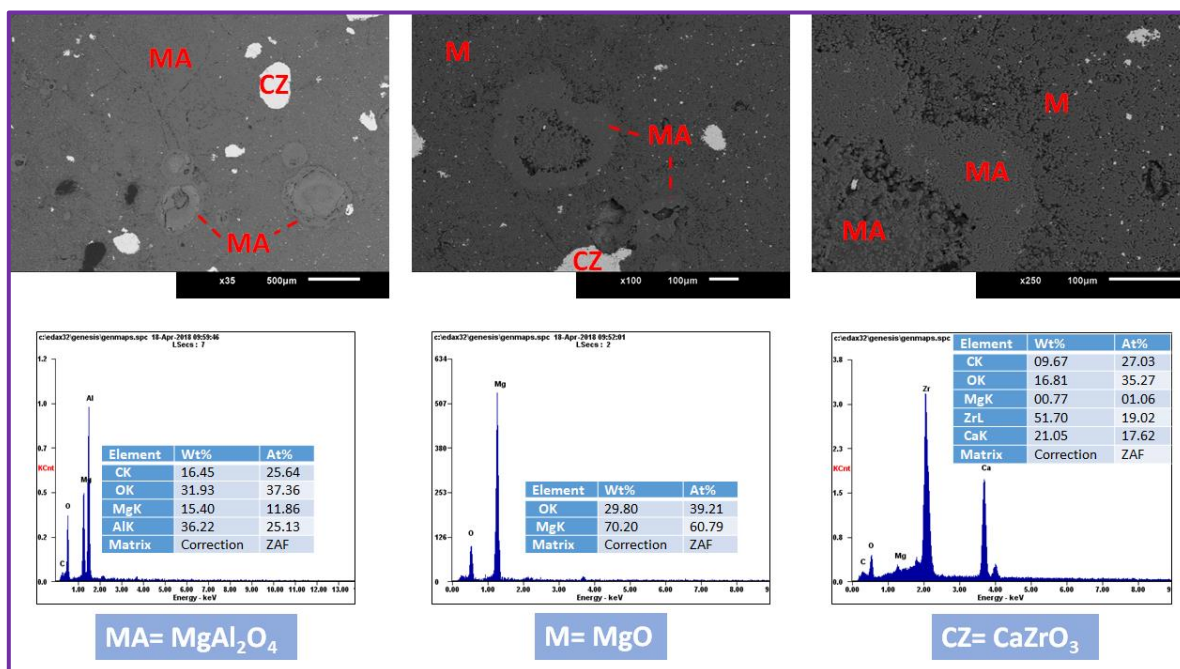


Figura 35. Microestructura del sistema MgO - CaZrO_3 con adición del 5% en peso de nanopartículas de alúmina. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio, MA=espinela magnesia-alúmina. Se puede observar claramente la formación de la fase espinela magnesia-alúmina mediante análisis por EDS.

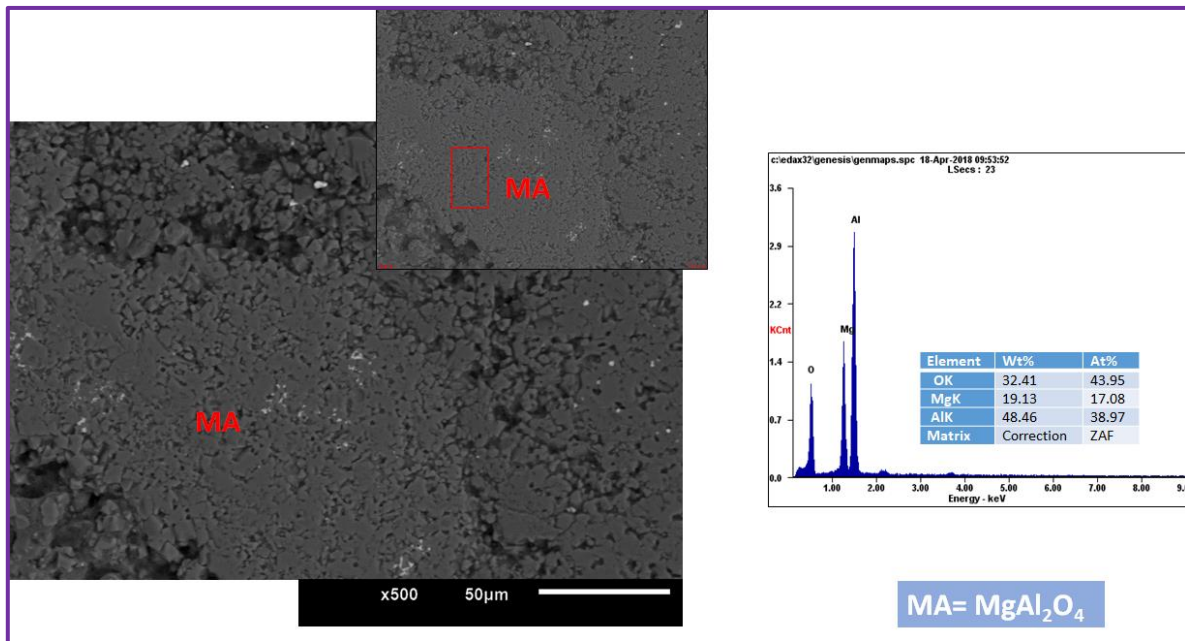


Figura 36. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 5% en peso de nanopartículas de alúmina a 500 X. En las imágenes, MA=espinela magnesia-alúmina. Se observa las partículas equiaxiales de tamaño desde $0.5\mu\text{m}$ hasta $5\mu\text{m}$.

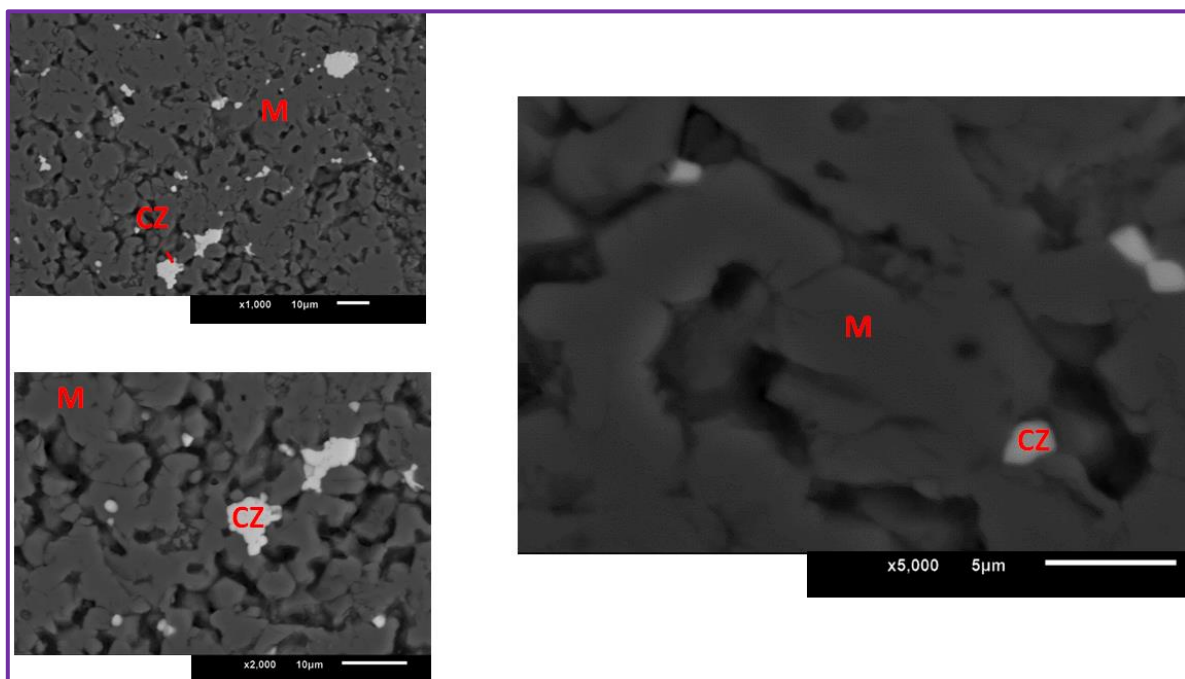


Figura 37. Microestructura del sistema base (MgO-CaZrO_3) con adición del 5% en peso de nanopartículas de alúmina, en donde se aprecia la interfase magnesia-circonato de calcio. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio.

En la figura 38, se observa la microestructura de la formulación con adición del 8% en peso de nanopartículas de alúmina a través de una serie de imágenes de MEB a bajas magnificaciones. Se aprecian tres fases, las cuales constituyen a la microestructura. La magnesia, la cual representa la matriz siendo la parte más fina de la microestructura con tamaño de partícula $<45\ \mu\text{m}$. Homogéneamente distribuido se encuentra el circonato de calcio (CaZrO_3). El tamaño de las partículas de CaZrO_3 está en el rango de las 5 a las 20 μm ; sin embargo, existen aglomerados de circonato de calcio en el rango de los 100 μm hasta las 300 μm . Finalmente, se observa claramente a la espinela magnesia-alúmina. Esta fase se encuentra en partículas individuales de 10 μm a aglomerados que van desde los 100 μm a las 500 μm .

En las figuras 39 y 40 se hace un análisis minucioso o detallado de las características o rasgos de la fase espinela magnesia-alúmina. El primer rasgo característico es que la fase espinela se presenta como si fuese un cráter; es decir, alrededor de ésta se percibe una especie de grieta circunferencial. Este rasgo anteriormente descrito, muy probablemente proviene o tiene origen debido a la expansión volumétrica causada durante la formación in Situ de la fase espinela. Otra característica es que alrededor de la grieta circunferencial se aprecia la fase espinela con un aspecto más continua, como si se formara una especie de anillo. Cabe mencionar que a través del análisis por EDS se confirma que dicho anillo es espinela magnesia-alúmina (ver figura 39). Finalmente, en la figura 40 se aprecian las partículas de espinela con morfología trapezoidal con tamaños que van desde 0.5 μm a las 3 μm . Es importante mencionar que estas partículas forman los aglomerados de espinela.

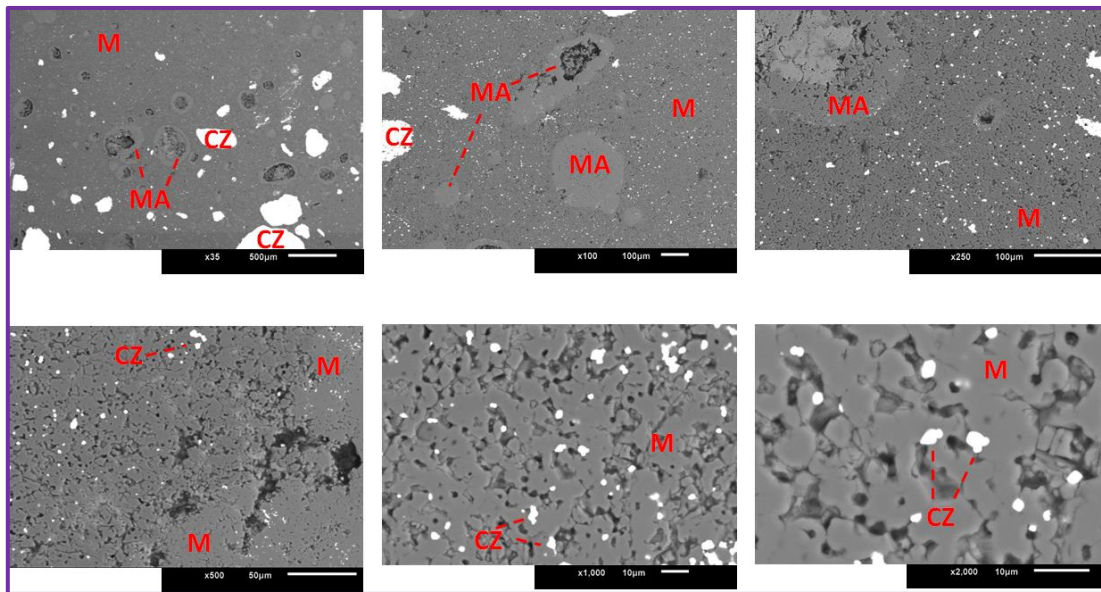


Figura 38. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 8% en peso de nanopartículas de alúmina. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio, MA=espinela magnesial-alúmina.

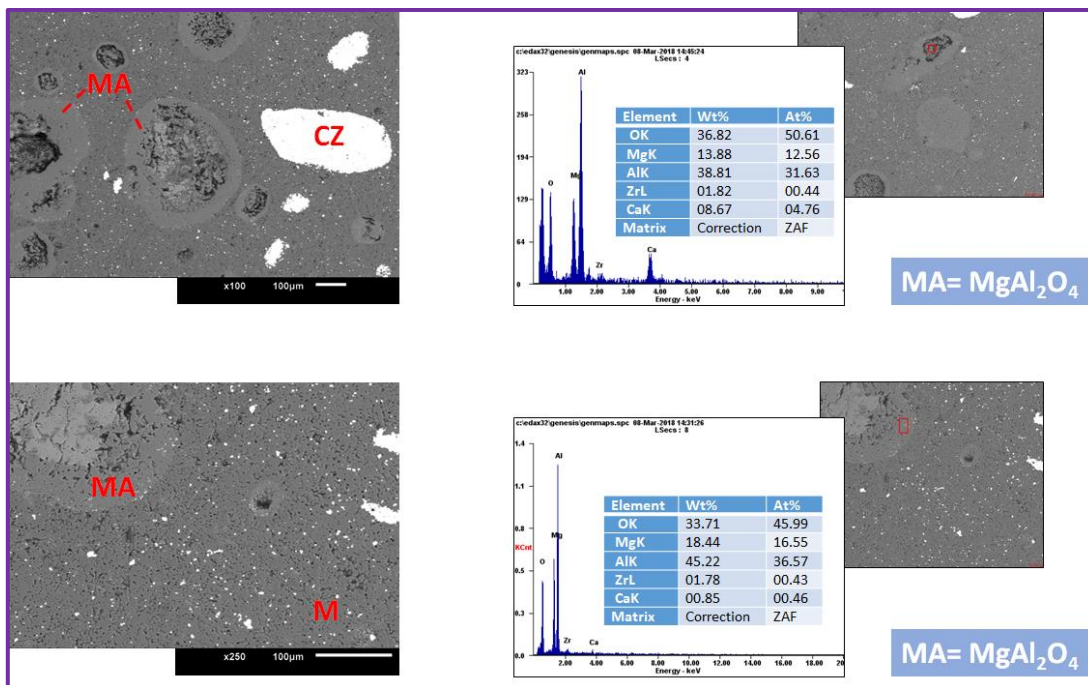


Figura 39. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 8% en peso de nanopartículas de alúmina. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio, MA=espinela magnesial-alúmina. Se puede observar claramente la formación de la fase espinela magnesial-alúmina mediante análisis por EDS. Se puede observar el resultado de la expansión volumétrica debido a la formación in situ de la espinela y el anillo de espinela rodeando el sitio de nucleación de la espinela.

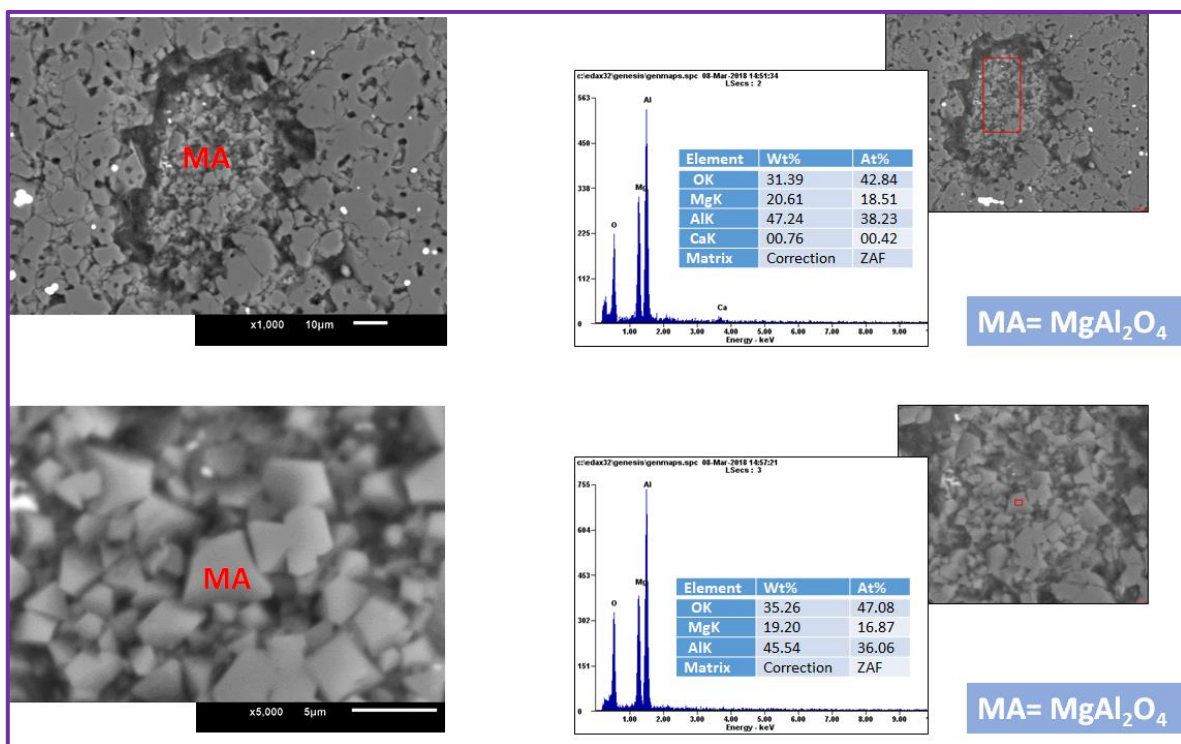


Figura 40. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 8% en peso de nanopartículas de alúmina a 1000 X y 5000 X. En las imágenes, MA=espinela magnesia-alúmina. Se observa las partículas con morfología tipo trapezoidal de tamaño desde $0.5\mu\text{m}$ hasta $3\mu\text{m}$.

✓ **Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO_3 dopados con nanopartículas de circonia (ZrO_2)**

En la figura 41 se muestra imágenes de MEB de la microestructura general a bajas magnificaciones correspondiente a la formulación con contenidos de 0.5 % en peso de nanopartículas de ZrO_2 . Mediante el análisis se aprecia una microestructura con una buena distribución de fases y con un grado medio-alto de porosidad.

A través de un análisis rápido de imagen se estableció una porosidad aproximada al 22%. Cabe resaltar que la gran mayoría de los poros son del tipo esférico.

También se observó que la microestructura refractaria está constituida por tres fases. Tal y como lo observado en el análisis llevado a cabo al sistema base, la

magnesia fue identificada como la matriz, es decir la parte fina de la microestructura, la cual presenta un color gris oscuro etiquetada en la imagen como M. La magnesia (M) fue corroborada mediante el análisis químico por EDS.

Otra de las fases identificadas corresponde al circonato de calcio- CaZrO_3 , éste se presenta en la microestructura en un color blanco brillante (etiquetada en las imágenes como CZ) y corroborado mediante el análisis químico por EDS. La tercera fase identificada es la circonia- ZrO_2 , aunque en menor concentración se llega a apreciar las partículas de morfología cuasi-esféricas con una tonalidad blanco brillante (etiquetada en las imágenes como Z). Esta última fase fue corroborada mediante el análisis por EDS.

La fase magnesia presenta partículas de morfología equiaxial y de un tamaño fino, variando en un rango de 1 μm hasta 5 μm de diámetro. Mientras que, la fase circonato de calcio, se presenta como aglomerados de morfología alargada que varían en tamaño desde las 20 μm hasta las 150 μm de largo. Así mismo, se pueden observar partículas de circonato de calcio individuales de tamaño inferior a las 5 μm en diámetro y con morfología cuasi-esférica.

Por otro lado, como se dijo anteriormente se identifican partículas cuasi-esféricas de aspecto muy brillante correspondiente a la circonia, la cual presenta tamaños menores a 5 μm .

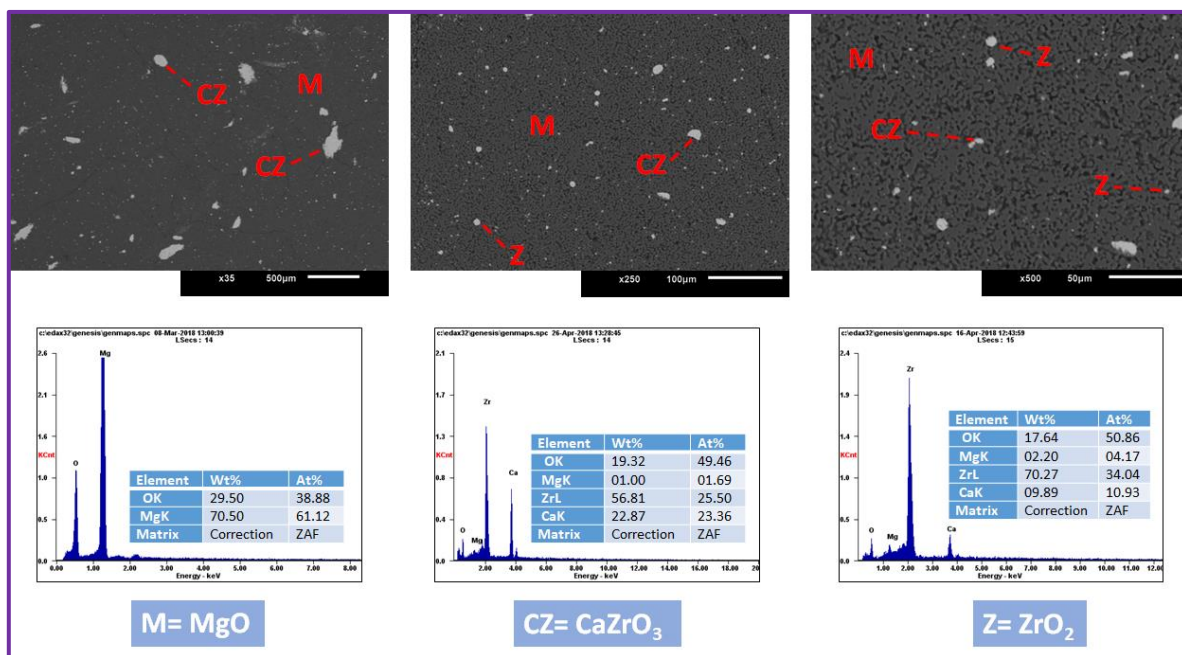


Figura 41. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 0.5% en peso de nanopartículas de circonia. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio, Z= circonia.

En la figura 42 se muestra la microestructura correspondiente a la formulación con un 1% en peso de adición de nanopartículas de circonia. Se observa que la microestructura está constituida por 3 fases, las cuales son perceptibles a bajas magnificaciones. La magnesia corresponde a la fase gris oscura, el circonato de calcio identificado como la fase de color blanca brillante y la circonia de una tonalidad blanca aún más brillante que las partículas de circonato de calcio. La fase magnesia como fase continua posee partículas de tamaño fino ($< 5 \mu\text{m}$ en diámetro) y es la que conforma la matriz refractaria. En menor concentración se encuentra la fase circonato de calcio, la cual está homogéneamente distribuida. El tamaño de partícula para el circonato de calcio como partículas individuales son menores a las $5 \mu\text{m}$ y de morfología cuasi-esféricas. Así mismo, se observan aglomerados de partículas de circonato de calcio que llegan a alcanzar hasta las $75 \mu\text{m}$ de largo pero también se presentan aglomerados más pequeños de alrededor de $20 \mu\text{m}$ a las $5 \mu\text{m}$ de diámetro.

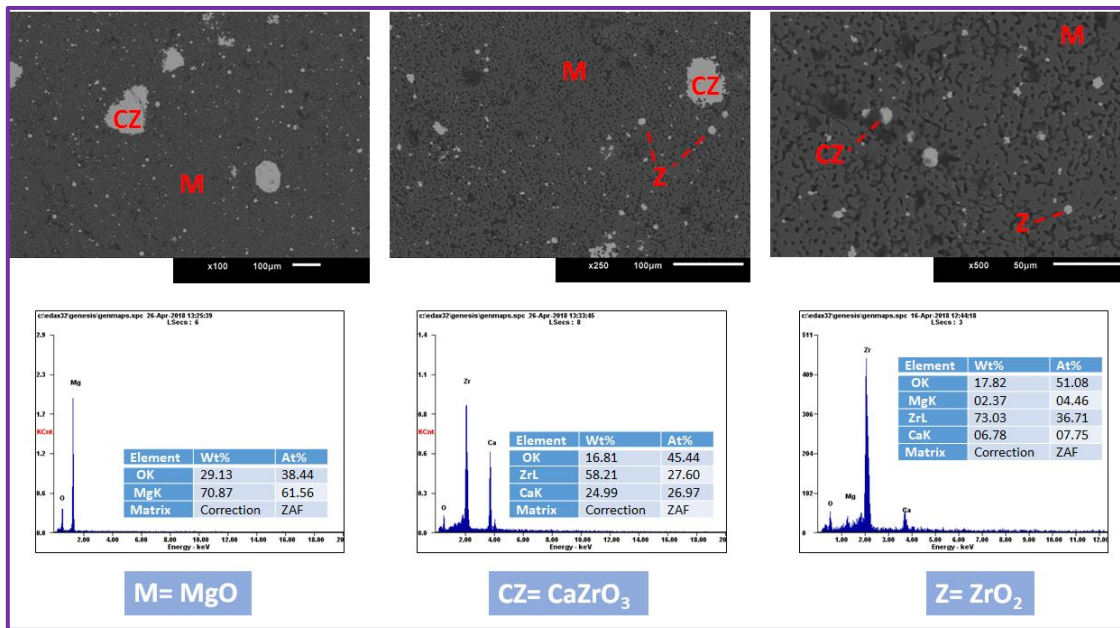


Figura 42. Microestructura del sistema MgO-CaZrO₃ con adición del 1% en peso de nanopartículas de circonia a 100 X, 250X y 500X. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio, Z=Circonia.

En la figura 43 se aprecia las partículas de circonia, la cual presenta una morfología cuasi-esférica y de tonalidad brillante.

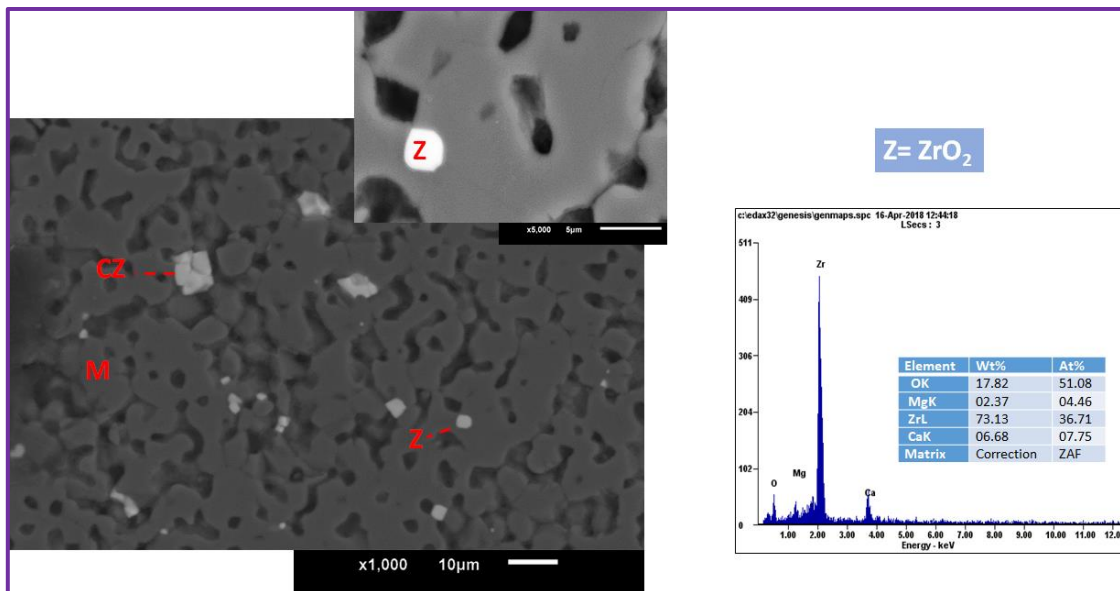


Figura 43. Microestructura del sistema MgO-CaZrO₃ con adición del 1% en peso de nanopartículas de circonia a 1000X. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio, Z=Circonia.

La microestructura de la formulación con adición del 3% en peso de nanopartículas de circonia es mostrada en la figura 44 a través de imágenes a bajas magnificaciones por medio de MEB. Durante el análisis microestructural de este sistema, se observan las tres fases ya antes identificadas; es decir la magnesia, el circonato de calcio y la circonia con las características ya antes descritas. Es bastante perceptible como las partículas más brillantes relacionadas directamente con el contenido de circonia se hacen más evidente en la microestructura. Su morfología es cuasi-esférica y de tamaños inferiores a las 5 μm .

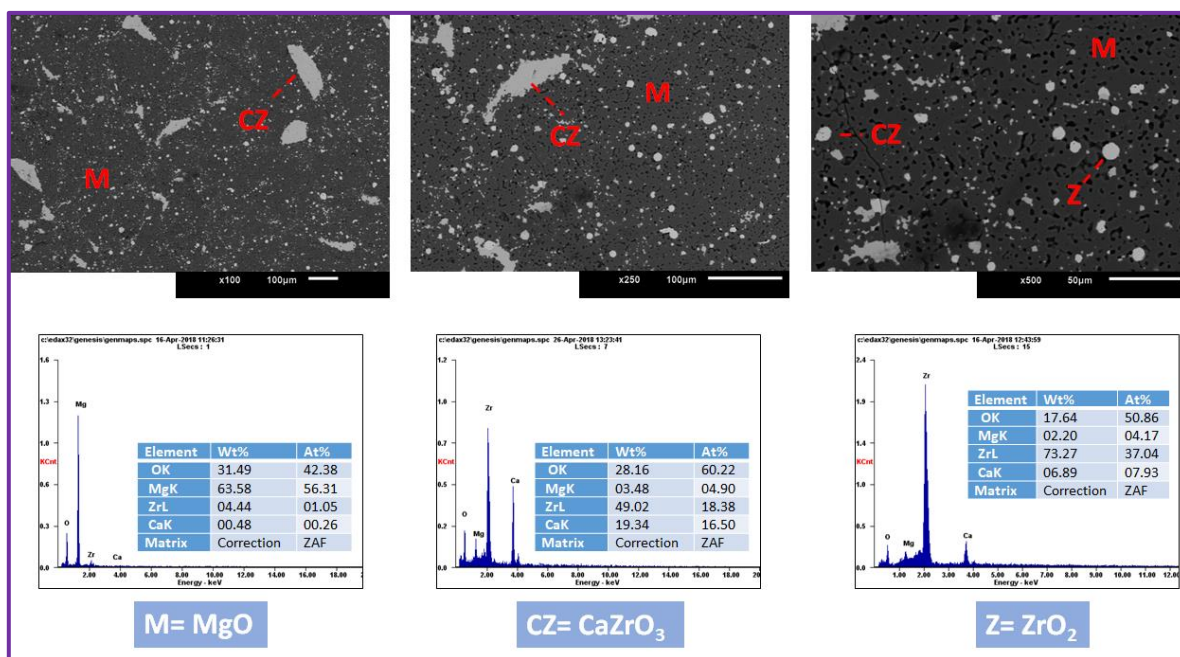


Figura 44. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 3% en peso de nanopartículas de circonia a 100X, 250X y 500X. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio, Z=Circonia.

En la figura 45, se muestra una serie de imágenes que corresponden a la microestructura a bajas magnificaciones de la formulación con adición del 5% en peso de nanopartículas de circonia. La microestructura está compuesta por tres fases principales, magnesia, circonato de calcio y circonia.

En las imágenes podemos apreciar la fase circonia más homogéneamente distribuida y con un aspecto cuasi-esférico. La fase circonato de calcio aunque se presenta en partículas no mayores a las 20 μm , es más evidente en la forma de aglomerados alargados con un tamaño que varían de 100 a 200 μm de longitud. Mientras que, la magnesia sigue siendo la fase continua (matriz).

En la figura 46 se puede observar más detalladamente la morfología del tipo cuasi-esférico de la circonia con tamaños inferiores a las 5 μm . En la figura 47 se muestra imágenes de MEB en donde se aprecia la fase sugerida como circonato de magnesia, la cual fue detectada durante el análisis por difracción de rayos-X y la cual tiene una tonalidad un brillante pero de un gris más oscuro. Esta fase es corroborada por el análisis por EDS. Con respecto a la porosidad se ve muy uniforme y regular con una morfología cuasi-esférica.

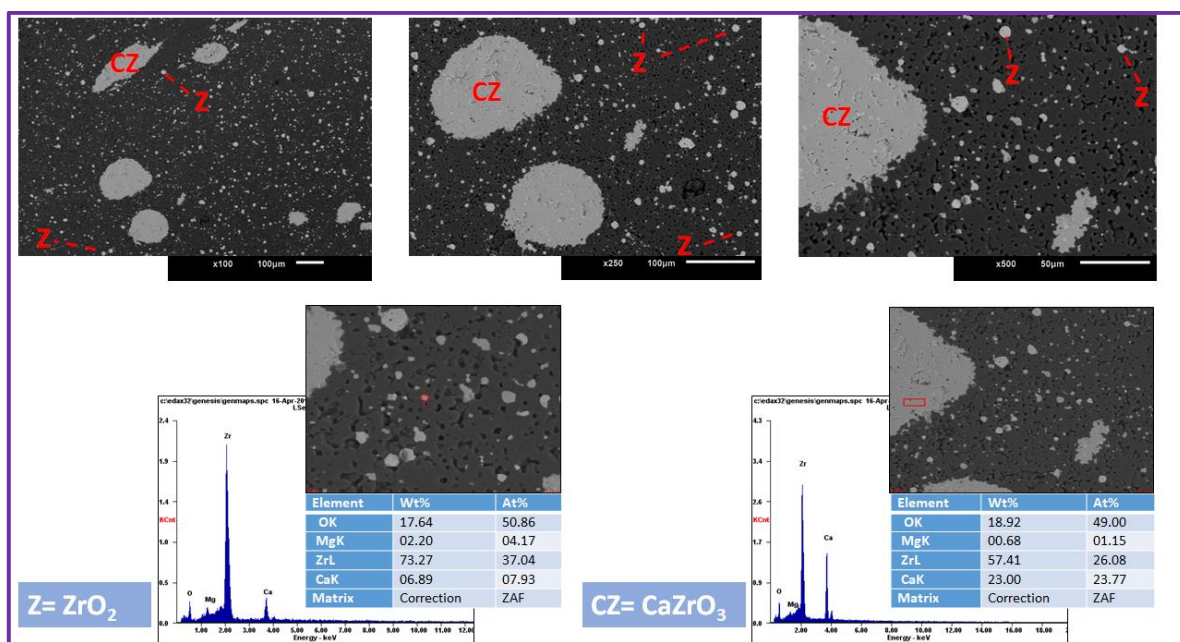


Figura 45. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 5% en peso de nanopartículas de circonia. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio, Z=circonia. Se pudo corroborar la fase circonato de calcio y circonia mediante análisis por EDS.

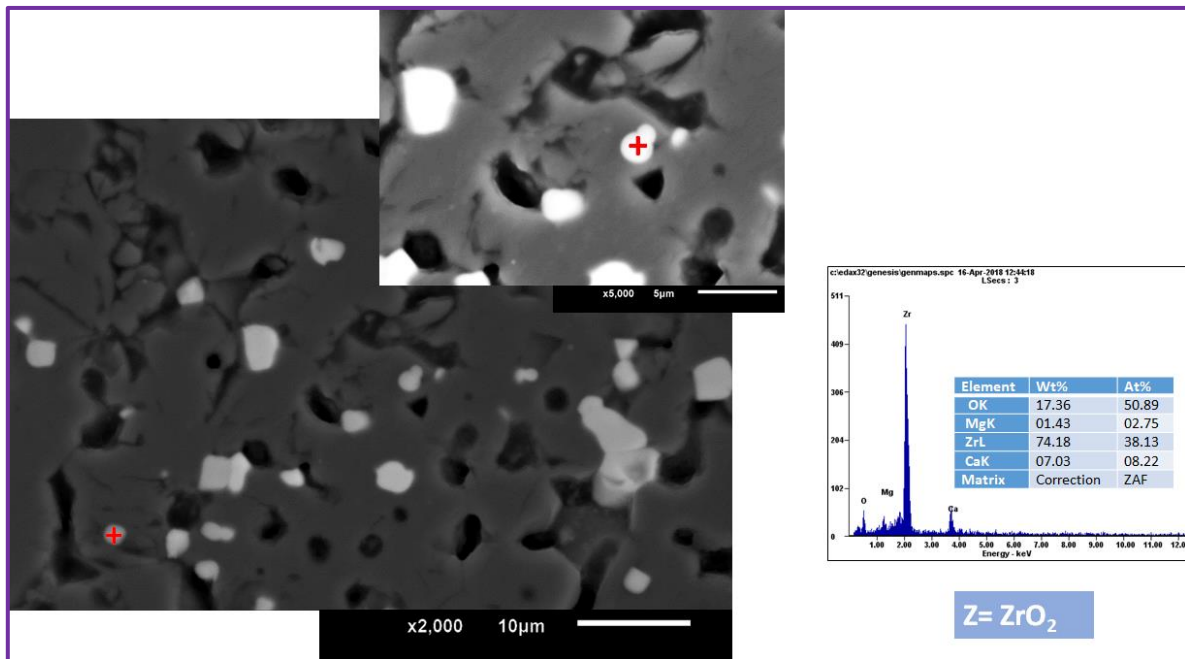


Figura 46. Microestructura del sistema MgO-CaZrO₃ con adición del 5% en peso de nanopartículas de circonia a 2000 X y 5000 X. En las imágenes se observa las partículas de circonia con morfología cuasi-esféricas de tamaño inferior a 5 μm.

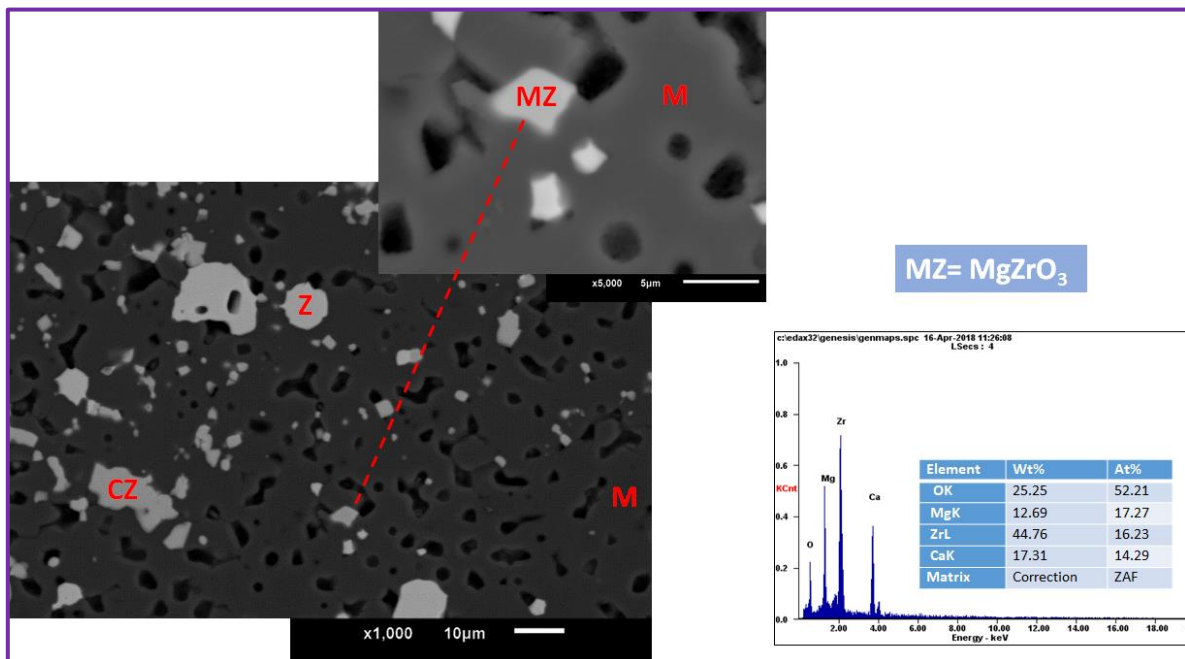


Figura 47. Microestructura del sistema MgO-CaZrO₃ con adición del 5% en peso de nanopartículas de circonia a 1000 X y 5000 X. En las imágenes, MZ=circonato de magnesita, la cual es corroborada por el análisis mediante EDS

La microestructura de la formulación con adición del 8% en peso de nanopartículas de circonia a través de una serie de imágenes de MEB a distintas magnificaciones es presentada en la figura 48. Se aprecian tres fases principales las cuales constituyen a la microestructura. La magnesia, la cual representa la matriz. El circonato de calcio con tamaño de las partículas entre las 5 a las 20 μm cuando son partículas individuales y aglomerados de circonato de calcio en el rango de los 100 μm hasta las 250 μm . Finalmente, se observa claramente la circonia. Esta fase se encuentra en partículas individuales que alcanzan tamaños hasta las 10 μm y de forma cuasi-esféricas (ver figura 49 y 50). Con respecto a la porosidad el poro es uniforme y de morfología cuasi-esférica.

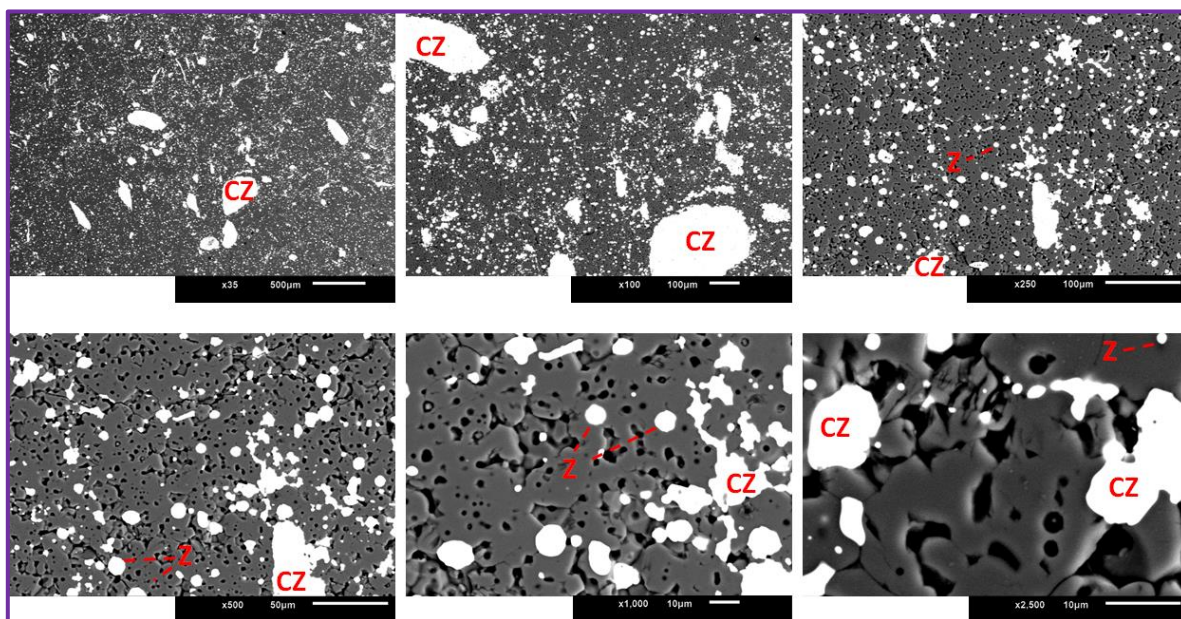


Figura 48. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 8% en peso de nanopartículas de circonia. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio, Z=circonia.

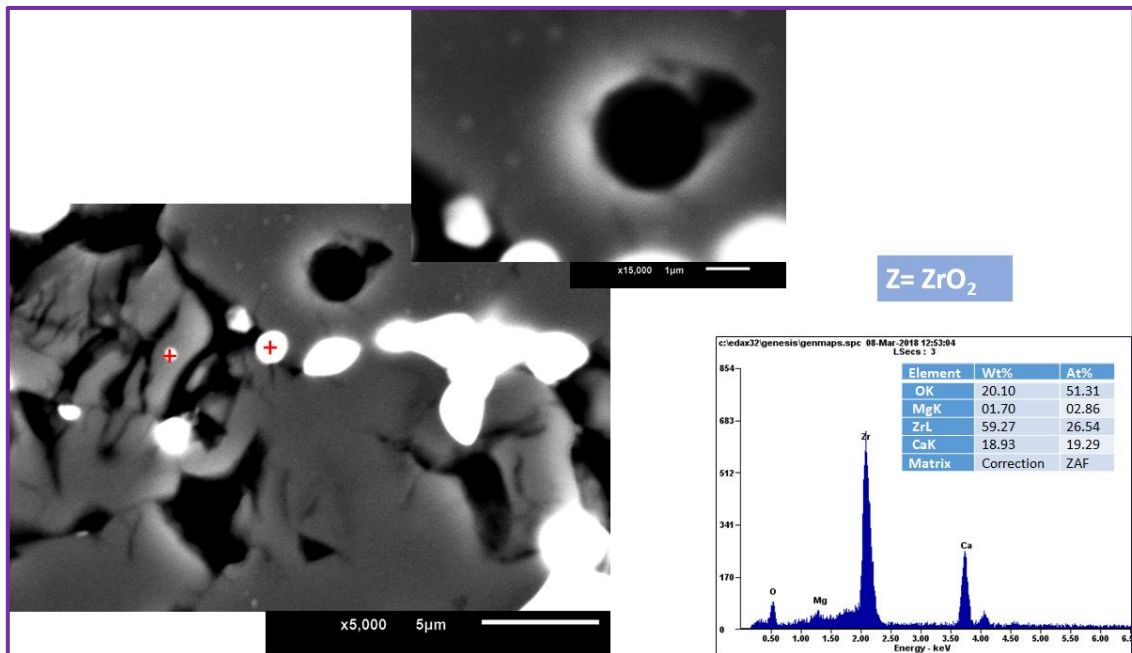


Figura 49. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 8% en peso de nanopartículas de circonia a 5000 X y 15000 X. En las imágenes se observa las partículas de circonia con morfología cuasi-esféricas de tamaño inferior a 5 μm . Los poros son uniformes de morfología cuasi-esférica.

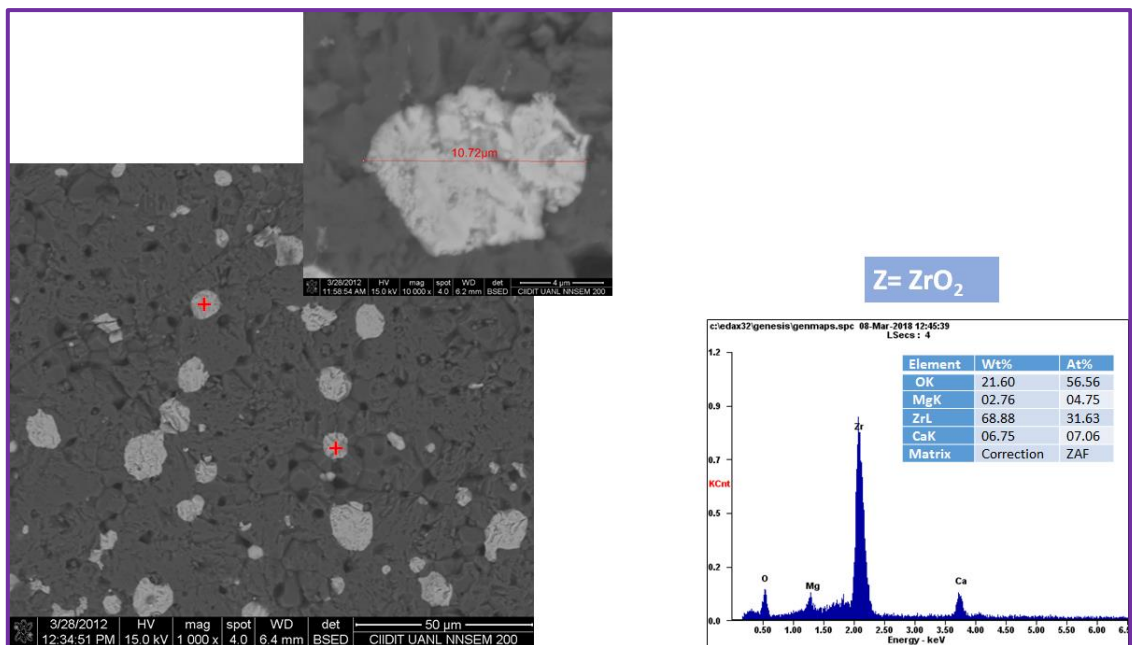


Figura 50. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 8% en peso de nanopartículas de circonia a 1000 X y 10000 X. En las imágenes se observa las partículas de circonia con morfología cuasi-esféricas de tamaño inferior a 10 μm . Los poros son uniformes de morfología cuasi-esférica.

4.3 Evaluación de propiedades físicas de las probetas experimentales refractarias

4.3.1 Análisis de densidad

✓ Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO₃ dopados con nanopartículas de alúmina (α -Al₂O₃)

En la figura 51 se presentan los resultados de la densidad de los sistemas dopados con nanopartículas de alúmina. Como se puede observar en la gráfica de dicha figura, la densidad más alta alcanzada corresponde al 3% de adición de nanopartículas con un valor de 3.14 g/cm³, teniendo una mejoría del 2.6% a la formulación base con densidad de 3.06 g/cm³.

La tendencia al aumento de la densidad no es favorable a excepción del 3% de nanopartículas; es decir, el cambio de densidad en función de adición de nanopartículas es negativa, lo cuál puede ser atribuido a dos fenómenos:

- i) Aglomeración de nanopartículas en la matriz refractaria: Éste es el principal problema al que se enfrentan los sistemas nano-estructurados. La recomendación más recurrente es que la adición óptima está en el rango de 0.1 a 3% de nanopartículas.
- ii) Formación de microgrietas: Son formadas por la reacción in Situ. de nanopartículas de alúmina con la matriz magnesita, resultando en la formación de la fase espinela magnesita-alúmina, la cual tiene un bajo coeficiente de expansión térmica de $8-9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ en comparación con los granos de MgO con un valor de $13-15 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Esta diferencia produce un esfuerzo tensil grande y desarrollo de microgrietas alrededor de los granos del espinel, teniendo una estructura discontinua, por lo tanto resultando en una buena flexibilidad y buena prevención de propagación

de grietas generadas por el choque térmico. Sin embargo, ciertamente aumenta la porosidad.^{20,62,63} (Contreras. J. E., 2003)-(M., 2002)-(I., 2008) Braulio y colaboradores encontraron microgrietas en sistemas refractarios en donde se promueve la formación de la fase espinela in situ. y mencionan que estas microgrietas son debido a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica de las fases, dichos resultados concuerdan con lo encontrado en la presente investigación.⁶⁴

En resumen se puede establecer que teóricamente se puede suponer que al adicionar nanopartículas de alúmina la densidad debería de aumentar, ya que al ser una fase cristalina ayudaría a densificar la microestructura. Lo anterior se cumple a bajas adiciones de nanopartículas de alúmina (0.5 a 3 % en peso). Esto está directamente relacionado a la densidad de la fase formada in situ; es decir la fase espinela (3.58 g/cm^3), la cual tiene mayor densidad que la magnesia (3.53 g/cm^3) aportando a ese incremento señalado de densidad del cuerpo refractario. A la adición de 3 % en peso de nanopartículas de alúmina la densidad incrementa a su punto máximo y esto puede ser exclusivamente atribuido al aporte de densidad de la espinela magnesia-alúmina. Así mismo, debemos de asumir que basados en lo reportado en literatura acerca de la adición de nanopartículas a altas concentraciones, el nivel de aglomeración empieza a ser medio alto pero aún a esta concentración aún puede prevalecer una adecuada distribución de la fase espinela y la porosidad no llega a interconectarse. A altas adiciones de nanopartículas, la generación de microgrietas comienza a impactar de forma negativa a la densidad a través de la generación de porosidad del tipo interconectada. Por lo tanto, a la adición de 5 % en peso de nanopartículas de alúmina, la cantidad de aglomerados y su tamaño se ha incrementado drásticamente y esto propicia la generación de alta porosidad, lo cual impacta negativamente a la densidad, la cual empieza claramente a disminuir. Finalmente, al 8 % en peso de nanopartículas de alúmina abundan los aglomerados grandes y heterogéneamente distribuido, lo cual impacta disminuyendo drásticamente la densidad y alcanzando su punto más bajo (2.93 g/cm^3).

✓ **Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO₃ dopados con nanopartículas de circonia (ZrO₂)**

En la misma figura 51 se presentan los resultados de densidad de los cuerpos refractarios en función de la adición de nano-circonia. En la gráfica correspondiente a dicho sistema, se aprecia una tendencia positiva; es decir, la densidad aumenta al aumento de adición de nano-circonia.

La mayor densidad alcanzada se registró al 5% en peso de nanopartículas de circonia con un valor de 3.47 g/cm³. Lo anterior significa que se alcanza un 13% de mejora con respecto a la formulación base (3.06 g/cm³). Esta mejora en densidad pudo haber sido causada por la más alta densidad que posee la circonia que se aproxima a los 6.1 g/cm³.

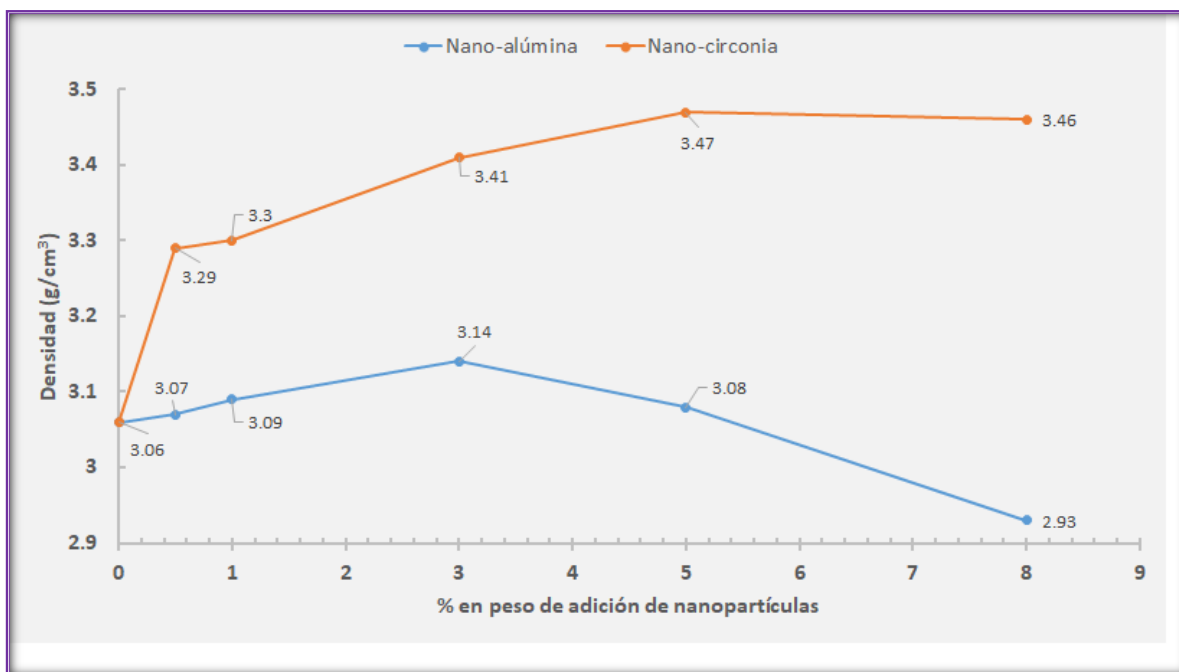


Figura 51. Gráfica de densidad correspondiente a las formulaciones refractarias con adición de nanopartículas.

4.3.2 Análisis de porosidad

- ✓ **Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO_3 dopados con nanopartículas de alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)**

En el gráfico de la figura 52 se muestran los resultados de porosidad de los cuerpos refractarios. Se puede observar que, a la más baja adición de nanopartículas de alúmina (0.5 % en peso), la porosidad disminuye (17.58%) considerando el porcentaje de porosidad alcanzado por la formulación base (19.08%). A 1% en peso de adición de nanopartículas de alúmina, se aprecia un ligero aumento de la porosidad (17.96%). Este fenómeno puede estar directamente relacionado a la generación de microgrietas debido a la formación in situ de la espinela magnesial-alúmina; sin embargo hay que señalar que la porosidad sigue siendo más baja que aquella reportada por la formulación base. Al 3% en peso de adición de nanopartículas de alúmina, la tendencia a aumentar la porosidad sigue siendo constante (18.14%). Esto sigue suponiendo la generación de porosidad a través de la generación de microgrietas por la reacción in situ de la fase espinela. Al 5 y 8% en peso de adición de nanopartículas de alúmina sigue aumentando la porosidad. Es esta última concentración, la cual llega a alcanzar el máximo porcentaje de porosidad (19.16%).

Cabe mencionar que hasta el 5% en peso de adición de nanopartículas de alúmina, la porosidad que aunque mostró una tendencia hacia el aumento, siempre permaneció en valores por debajo al de la formulación base. Probablemente, al 8% en peso de adición de nanopartículas de alúmina, la porosidad puede convertirse en interconectadas, lo cual pudiera poner en riesgo las propiedades mecánicas.

✓ **Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO_3 dopados con nanopartículas de circonia (ZrO_2)**

En el mismo gráfico de la figura 51 se muestran también los resultados de porosidad de los cuerpos refractarios con adición de nanopartículas de circonia. Es muy clara la tendencia a la disminución de porosidad conforme se adiciona las nanopartículas de circonia. A la adición del 8% en peso de nanopartículas de circonia se alcanza el valor mínimo de 6.69%.

Esta tendencia puede ser atribuida al efecto de relleno de poros a través de la adición de nanopartículas de circonia y quizá a la formación de alguna nueva fase en la microestructura refractaria, lo cual puede estar directamente relacionado a la formación de la fase circonato de magnesio (MgZrO_3), tal como es sugerido en el estudio de difracción de rayos-X.

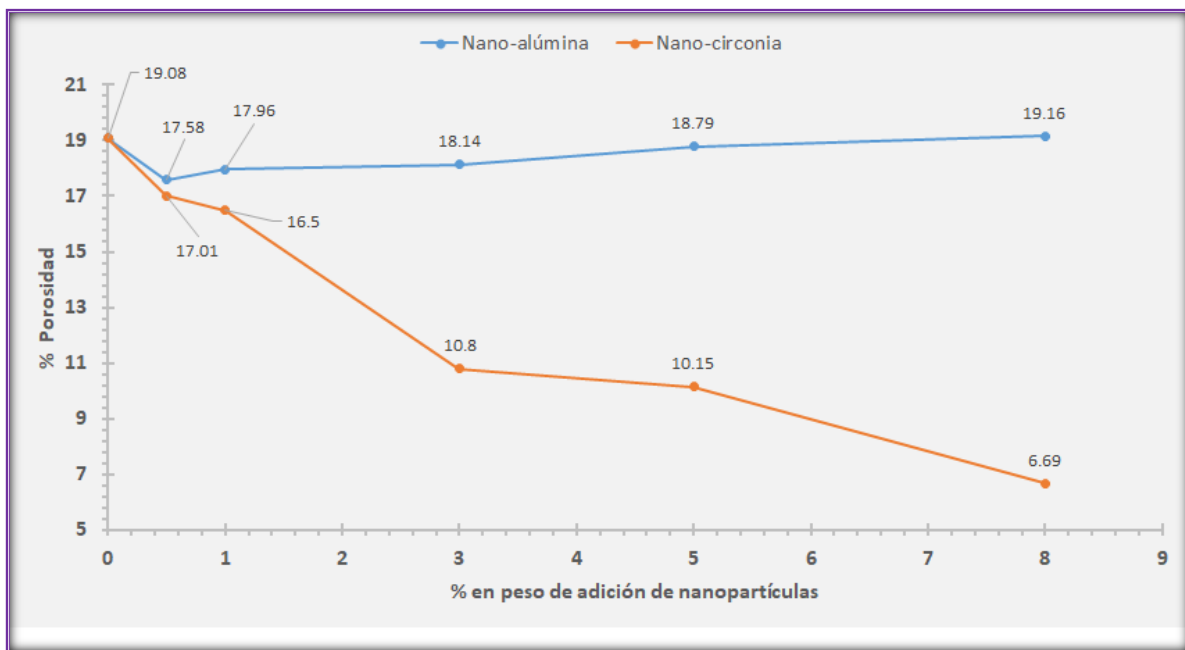


Figura 52. Gráfica de porosidad correspondiente a las formulaciones refractarias con adición de nanopartículas.

El 8% en peso de adición de nanopartículas de circonia alcanzó una disminución del 64.94% de porosidad con respecto al sistema base.

4.4. Propiedades mecánicas

4.4.1 Resistencia a la compresión (Cold Crushing Strength-CCS)

✓ Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO_3 dopados con nanopartículas de alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

En la figura 53 se muestran los resultados de la resistencia mecánica a compresión en frío para los cuerpos refractarios con adiciones de nanopartículas de alúmina. Mediante el análisis podemos observar que los cuerpos refractarios con adición de nano-alúmina presentan una tendencia hacia el incremento de resistencia mecánica conforme se va adicionando de forma incremental las nanopartículas. Esto sucede principalmente a bajas concentraciones de adición de nanopartículas (0.5 – 3 % en peso de nanopartículas). El valor más alto en resistencia mecánica a la compresión fue alcanzado por la formulación que contiene una concentración de 3% en peso de nano-alúmina (134.69 MPa). Esta tendencia de resistencia a la compresión en frío puede ser atribuida ciertamente a un efecto relacionado a una más eficiente propagación de grieta originada por la formación de microgrietas en la matriz refractaria a causa de la formación in. Situ de la fase espinela magnesia-alúmina (MgAl_2O_4) al reaccionar la matriz de MgO con las nanopartículas de alúmina. Por otro lado, observamos que a adiciones mayores de nanopartículas, el comportamiento mecánico es a la inversa de lo presentado a bajas adiciones; es decir la resistencia mecánica comienza a disminuir; sin embargo, los valores de resistencias alcanzados por la adición del 5 y 8 % en peso de adición de nanopartículas de alúmina siempre permanecen superiores a la formulación base. La tendencia mostrada a estas altas concentraciones está directamente relacionadas a la generación de aglomerados de tamaño grande y a la distribución no homogénea de los mismos; además de la generación de un más alto grado de

porosidad debido a la formación de microgrietas debido a la reacción in. Situ de la fase espinela magnesia-alúmina.

Cabe señalar que los resultados de la resistencia mecánica concuerdan con lo reportado en el área de nanotecnología en donde se obtienen los mejores resultados a concentraciones de nanopartículas no mayores al 3% en peso.

Finalmente, tenemos que la máxima mejora en resistencia mecánica a la compresión resultó en un 45%, lo cual es sumamente destacado.

✓ **Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO_3 dopados con nanopartículas de circonia (ZrO_2)**

Los resultados mostrados en el gráfico de la figura 53 correspondientes a la resistencia mecánica en frío de los cuerpos refractarios con adición de nano-circonia vuelven a confirmar la teoría acerca de las condiciones óptimas de dispersión de las nanopartículas en sistemas cerámicos, ya que se volvió a presentar la máxima resistencia mecánica en frío al 3% en peso de adición de nanopartículas de circonia (173.39 MPa). Ese valor representa una mejora del 87.5% considerando el valor del cuerpo refractario base de MgO-CaZrO_3 . El resultado alcanzado puede ser producto de la circonia, ya que es bien sabido de sus bondadosas y superiores propiedades mecánicas y además, de la formación de microgrietas alrededor de las partículas de circonia.

El comportamiento de la resistencia mecánica en frío mediante la adición de nanopartículas de circonia fue el siguiente: a bajas concentraciones de adición de nanopartículas (0.5 a 3% en peso), la resistencia mecánica a la compresión muestra un incremento paulatino a medida que se adicionan las nanopartículas hasta alcanzar el punto máximo de resistencia al 3% en peso de adición de nano-circonia. Posteriormente, a concentraciones o adiciones mayores (5 y 8 % en peso) la resistencia tiende a disminuir y esto se atribuye a un problema de aglomeración de

nanopartículas, ya que esto trae consigo que el efecto del reforzamiento mecánico no sea sensible; es decir entre más dispersas estén las nanopartículas el reforzamiento mecánico se llevará en un grado más óptimo.

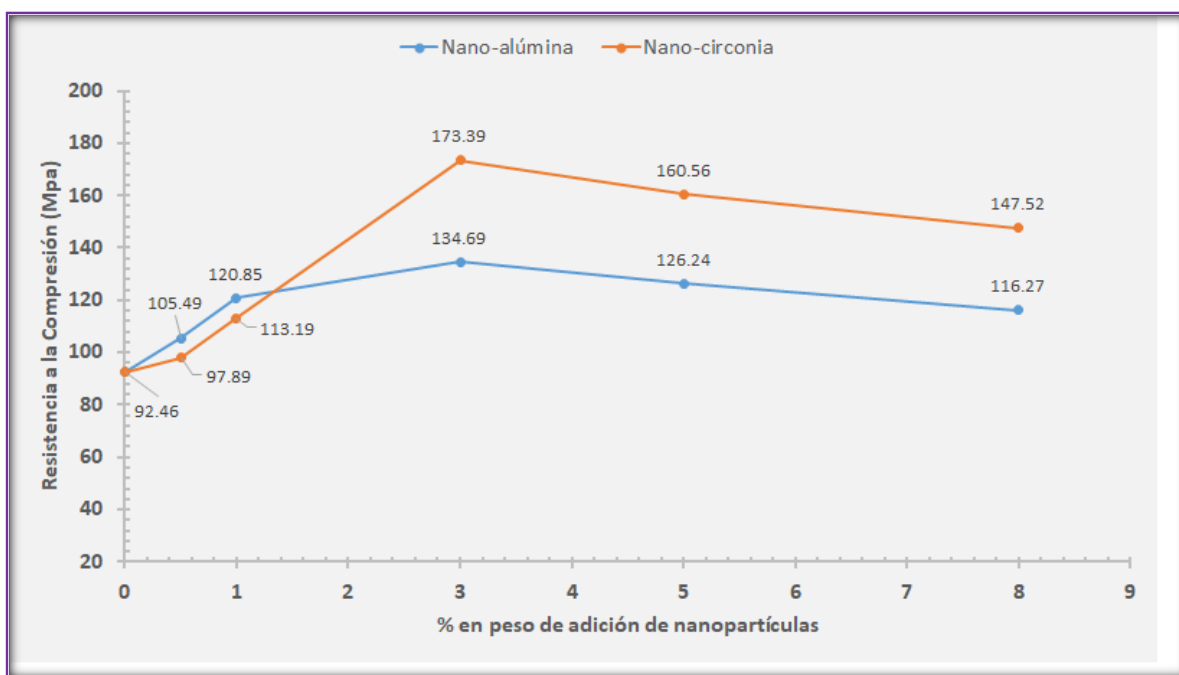


Figura 53. Grafica de resistencia mecánica a la compresión-CCS correspondiente a las formulaciones refractarias con adición de nanopartículas.

En la figura 54 se observa que en todas las formulaciones se tuvo un incremento de resistencia mecánica a la compresión en comparación con la base. Además, se muestra un gran incremento de resistencia mecánica al 3 % en peso de adición de ambas nanopartículas.

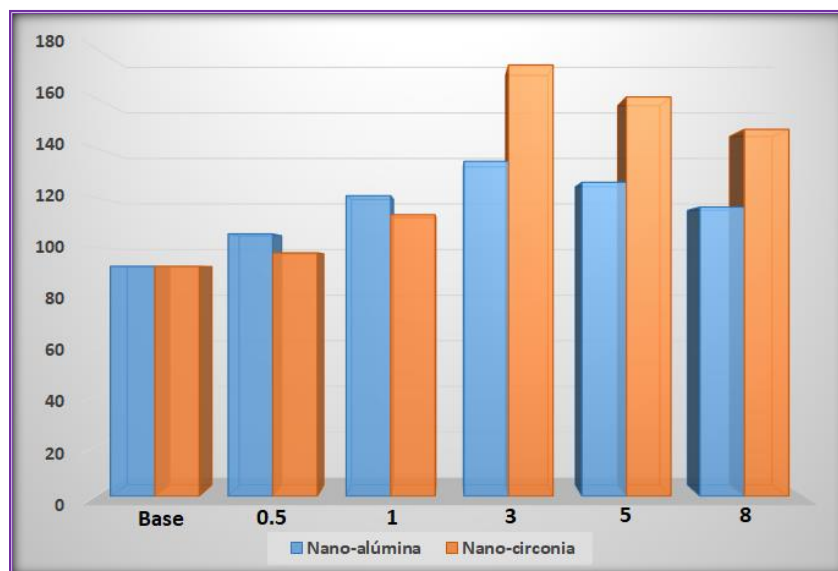


Figura 54. Gráfica de resistencia mecánica correspondiente a las formulaciones refractarias con adición de nanopartículas

4.4.2 Dureza

✓ **Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO_3 dopados con nanopartículas de alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)**

Se realizaron 15 indentaciones a cada probeta, tanto para el sistema base como a las probetas con adiciones de nanoalúmina y nanocirconia, se obtuvo un promedio a los resultados los cuales se muestran en la figura 55.

El sistema refractario base obtuvo una microdureza promedio de 4.8 GPa.

En las probetas con nanopartículas de alúmina se obtuvo al inicio una tendencia de incremento de dureza obteniendo el punto más alto al 1% de nanopartículas con 6 GPa, representando un incremento del 24.03% con respecto al sistema base, posteriormente se ve un gran decaimiento hasta el 5%, representando una disminución del 40.42% de dicha propiedad, sin embargo la dureza y aumenta al 8% de nanopartículas.

✓ **Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO_3 dopados con nanopartículas de circonia (ZrO_2)**

En el sistema con nanopartículas de circonia se tiene un decaimiento hasta el 1% de nanopartículas, representando el punto mínimo con una disminución del 31.94% de dureza con respecto al sistema base, posteriormente sube hasta llegar a un punto máximo al 8% de nanocirconia, teniendo un aumento del 54.31% de dicha propiedad.

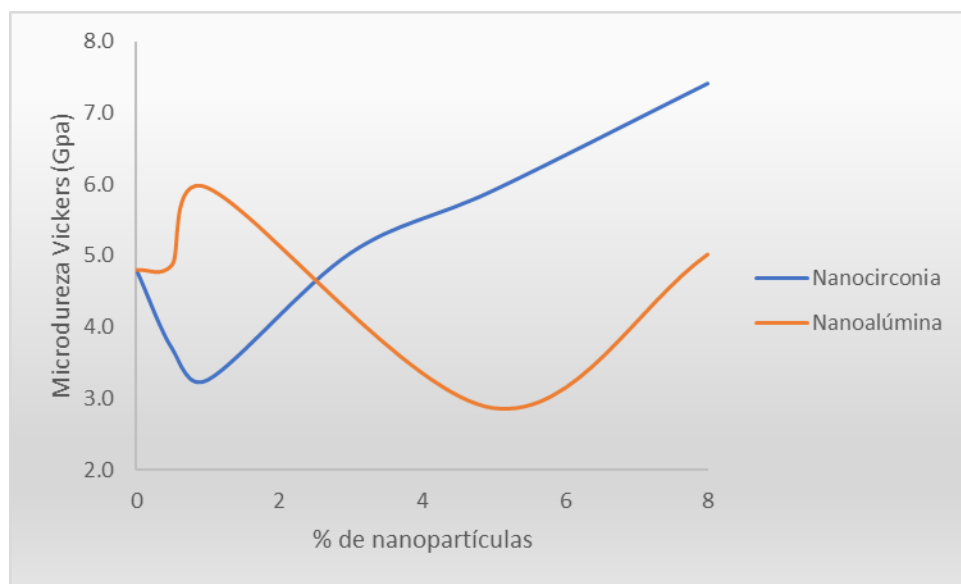


Figura 55. Gráfica de resistencia mecánica correspondiente a las formulaciones refractarias con adición de nanopartículas.

4.5. Simulación del proceso

4.5.1 Simulación de proceso para fases obtenidas

Se realizó la simulación del proceso con 8% de nanopartículas, tanto de alúmina como de circonia. Esto a diferentes temperaturas (25-1600°C), incluyendo la temperatura de sinterización del refractario (1500°C).

Se estableció una cantidad base de 1000Kg.

El programa muestra las cantidades de equilibrio, en moles, en Kg y en composición porcentual.

✓ Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO₃ dopados con nanopartículas de alúmina (α -Al₂O₃)

En la figura 56 se tiene los resultados de la simulación a 1500°C. En la última columna (equilibrium composition) muestra las composiciones en equilibrio a la temperatura de sinterización, los compuestos con alúmina dados son: Al₂O₃ (0.48%) y la espinela MgO*CaZrO₃ (10.49%), teniendo un mayor porcentaje de espinela a esa temperatura. Dichos resultados confirman lo encontrado en el análisis de DRX y análisis microestructural donde se encontró mayor incidencia de la espinela MgO*CaZrO₃.

EQUILIBRIUM MODEL			Sim uses this model if flag Input!A5 = Gibbs exists Assumption: Phases = Output Sheet Streams		
Temperature		1500.00 °C			
Pressure		1.00 bar			
	OUTPUT SPECIES:	AC	Equilibrium Amounts	Equilibrium Amounts	Equilibrium Composition
Mixed	\$Refractario con nanop			1000.00 kg/h	1000.00 kg/h
	MgO	1.00	20.26 kmol	816.67 kg/h	81.67 wt-%
	CaZrO3	1.00	0.41 kmol	73.60 kg/h	7.36 wt-%
	Al2O3	1.00	0.05 kmol	4.79 kg/h	0.48 wt-%
	MgO*Al2O3	1.00	0.74 kmol	104.95 kg/h	10.49 wt-%

Figura 56. Resultado de la simulación del sistema refractario con nanoalúmina a una temperatura de 1500°C.

✓ **Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO₃ dopados con nanopartículas de circonia (ZrO₂)**

En la figura 57 se tienen los resultados de la simulación con nanocirconia. En la parte de Equilibrium Composition (Composición en equilibrio) tenemos los porcentajes de los compuestos formados a la temperatura de sinterización (1500°C), se tiene que gran parte de la circonia reacciona con la magnesita para formar MgZrO₃, teniendo un mayor porcentaje de este compuesto (10.44%) con respecto a la circonia (0.13%). Estos resultados coinciden con lo obtenido en los análisis de DRX y microestructural, en donde se encontró en mayor proporción el compuesto MgZrO₃.

EQUILIBRIUM MODEL			Sim uses this model if flag Input!A5 = Gibbs exists Assumption: Phases = Output Sheet Streams		
Temperature		1500.00 °C			
Pressure		1.00 bar			
	OUTPUT SPECIES:	AC	Equilibrium Amounts	Equilibrium Amounts	Equilibrium Composition
Mixed	\$Refractario con nanop			1000.00 kg/h	1000.00 kg/h
	MgO	1.00	20.20 kmol	814.26 kg/h	81.43 wt-%
	CaZrO3	1.00	0.45 kmol	80.00 kg/h	8.00 wt-%
	ZrO2	1.00	0.01 kmol	1.30 kg/h	0.13 wt-%
	MgZrO3	1.00	0.64 kmol	104.44 kg/h	10.44 wt-%

Figura 57. Resultado de la simulación del sistema refractario con nanocirconia a una temperatura de 1500°C.

4.5.2 Fases obtenidas con respecto a la temperatura

Se realizaron gráficos de variación de cantidad de nanopartículas y compuestos formados con respecto a la variación de temperatura (25-1600°C).

✓ **Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO_3 dopados con nanopartículas de alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)**

En la figura 58 se tiene el gráfico con la variación del porcentaje de compuestos con alúmina a temperaturas desde 25°C a 1600°C, se ve un aumento de estabilidad de la fase alúmina conforme se tiene un aumento de temperatura; sin embargo la alúmina se tiene en mayor porcentaje con la espinela, esto concuerda con los análisis obtenidos en difracción de rayos X y en el microscopio electrónico de barrido, ya que la alúmina en dichos análisis se encontró en forma de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

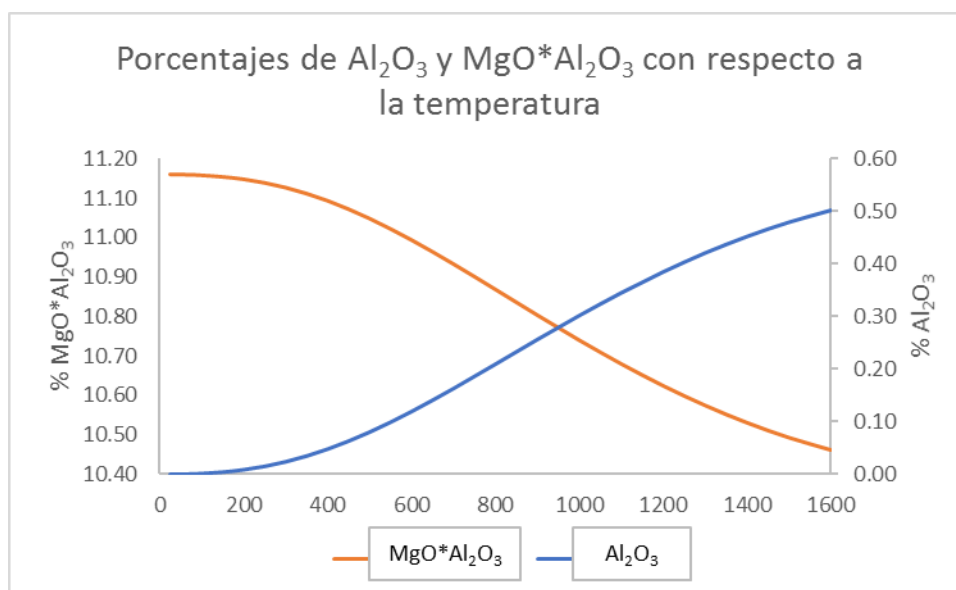


Figura 58. Porcentajes de Al_2O_3 y $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ con respecto a la temperatura.

✓ **Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO_3 dopados con nanopartículas de circonia (ZrO_2)**

En la figura 59 se tiene la variación de los compuestos con circonia al variar la temperatura de 25°C a 1600°C , al aumentar la temperatura se tiene una disminución del porcentaje de circonia, ya que va reaccionando con la magnesia formando MgZrO_3 .

A la temperatura de sinterización se tiene a la circonia en un mayor porcentaje como MgZrO_3 , esto concuerda con los resultados en DRX y el análisis microestructural en donde se encontró dicho compuesto como resultado de la reacción de la nanopartículas de circonia con la magnesia.

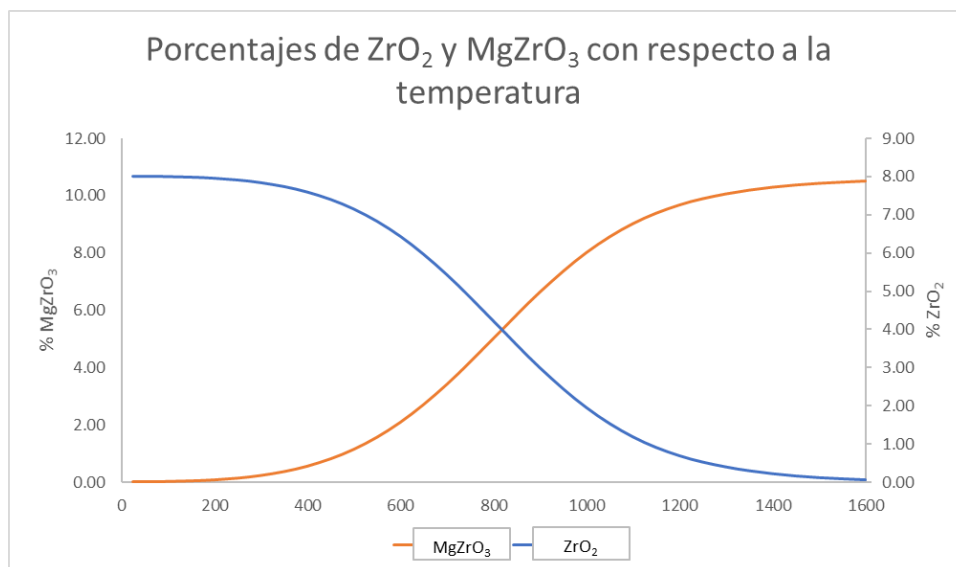


Figura 59. Porcentajes de ZrO_2 y MgZrO_3 con respecto a la temperatura.

4.5.3 Simulación de reacciones del proceso

- ✓ **Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO₃ dopados con nanopartículas de alúmina (α -Al₂O₃)**

Se dio de alta la reacción de las nanopartículas de alúmina con la magnesia, para ver el cambio en la energía libre de Gibbs a diferentes temperaturas, esto con el objetivo de ver la estabilidad del compuesto formado a diferentes temperaturas, los resultados se muestran en la figura 60. Se tienen valores negativos de la energía libre de Gibbs, viéndose favorecida la reacción, esto significa que es más estable la espinela, obteniendo bajos porcentajes de Alúmina, estos resultados concuerdan con los obtenidos en DRX, análisis microestructural y la simulación del proceso.

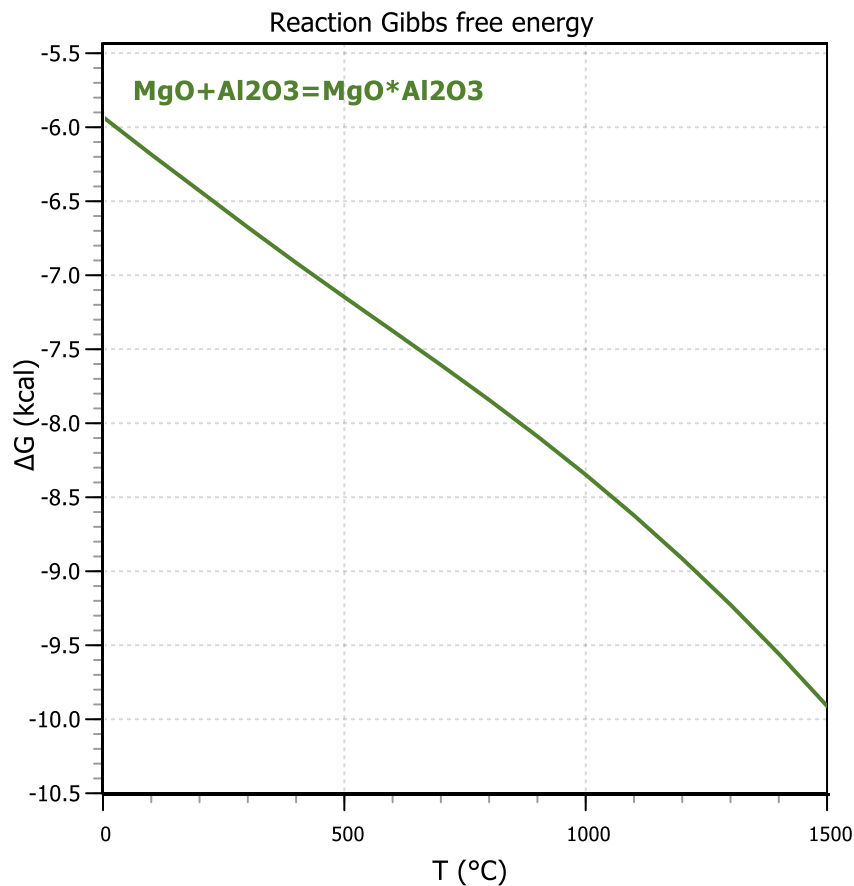


Figura 60. Cambio de la energía libre de Gibbs a diferentes temperaturas de la reacción de nanoalúmina con Magnesia, formando el espinel MgO-CaZrO₃.

✓ **Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO₃ dopados con nanopartículas de circonia (ZrO₂)**

Se realizó análisis del cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción de nanocirconia con magnesita al formar MgZrO₃, esto con el objetivo de ver la estabilidad de dicho compuesto a diferentes temperaturas (Figura 61). A temperaturas bajas se tienen valores positivos en el cambio de la energía libre de Gibbs, lo que significa que es más estable la circonia que el MgZrO₃ a bajas temperaturas, esto concuerda con los resultados obtenidos en la simulación en donde a bajas temperaturas se tiene mayor porcentaje de ZrO₂ ya que no se ve favorecida la reacción, al aumentar la temperatura se ve una disminución de la energía libre de Gibbs hasta llegar a valores negativos en donde comienza a ser más estable el MgZrO₃ favoreciendo la reacción, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en los análisis de DRX, análisis microestructural al igual que en la simulación en donde a la temperatura de sinterización se tiene un mayor porcentaje de MgZrO₃.

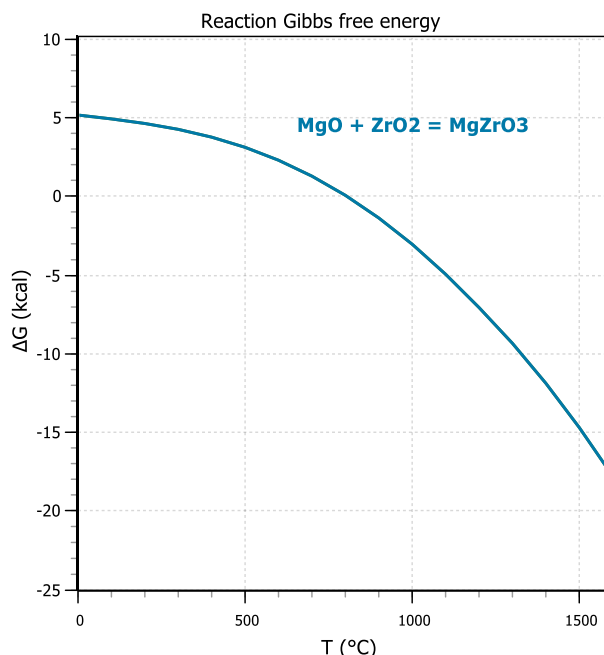


Figura 61. Cambio de la energía libre de Gibbs a diferentes temperaturas de la reacción de nanocirconia con magnesia, formando el espinel MgZrO_3 .

4.5.4 Estabilidad de compuestos al variar el porcentaje de adición de nanopartículas

Debido a que en la parte experimental se analizó las propiedades físicas y químicas a diferentes porcentajes de nanopartículas, se optó por revisar el la estabilidad de los compuestos conforme se varía el porcentaje de nanopartículas, esto a la temperatura de sinterización.

✓ **Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO_3 dopados con nanopartículas de alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)**

Los resultados para el refractario con adición de Nanoalúmina se muestran en la figura 62, se tiene en el gráfico el porcentaje de alúmina que permaneció como nanoalúmina y el porcentaje de alúmina que se encuentra como $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ debido a su reacción con la Magnesia.

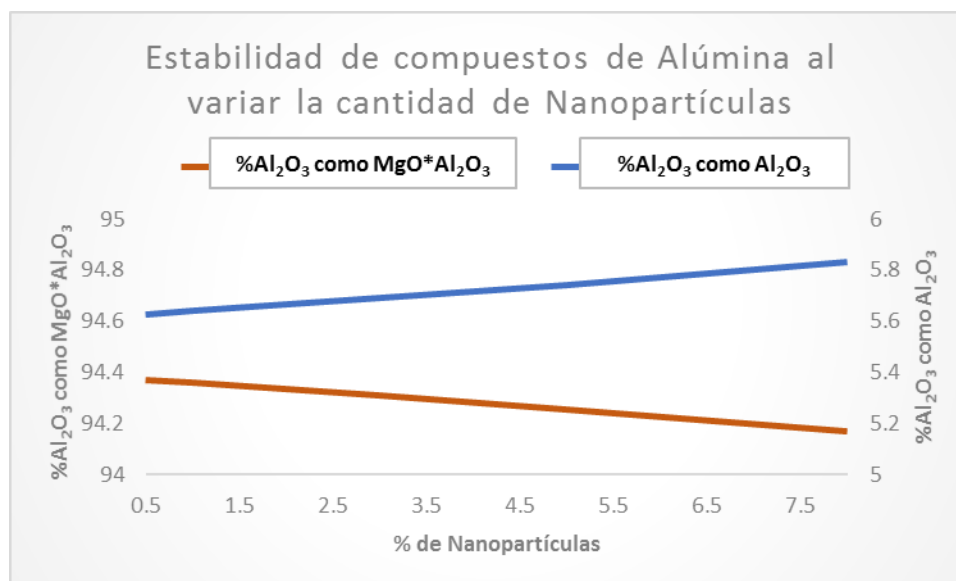


Figura 62. Estabilidad de los compuestos de alúmina al variar la cantidad de nanopartículas.

Se puede observar como al aumentar la cantidad de nanopartículas se tiene un aumento en el porcentaje de espinela y una disminución de la cantidad de nanoalúmina, estos resultados obtenidos en la simulación coinciden con los resultados de DRX en los cuáles se tuvo que a mayor cantidad de nanopartículas se veía mayor incidencia de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ comparándolo con la Al_2O_3 .

✓ **Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO_3 dopados con nanopartículas de circonia (ZrO_2)**

Los resultados de la simulación de los compuestos de circonia al variar la cantidad de nanopartículas se muestran en la figura 63, en la figura se puede observar como al tener un aumento de nanopartículas la Circonia es más estable como MgZrO_3 y por lo tanto se ve una disminución en las nanopartículas de circonia.

Estos resultados obtenidos concuerdan con lo encontrado en DRX, donde al aumentar la cantidad de nanopartículas se tiene una mayor incidencia de la circonia como MgZrO_3 y una disminución de la incidencia de ZrO_2 .

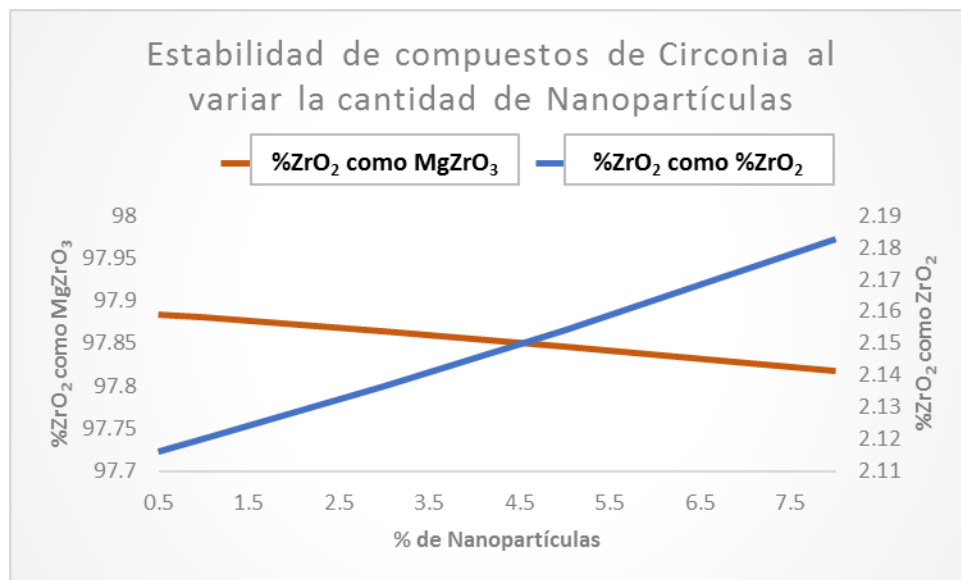


Figura 63. Estabilidad de los compuestos de circonia al variar la cantidad de nanopartículas.

4.6 Ataque Químico de los materiales refractarios con clínker

Se realizó el ataque químico con clínker al sistema base, al sistema con nanopartículas de alúmina y al sistema con nanopartículas de circonia.

En la figura 64 se muestra la imagen por MEB del sistema base con ataque de clínker de cemento a magnificaciones de 100X, 1000X y 2500X.

Durante el análisis microestructural al sistema base se identificó las fases que componen al refractario; es decir la magnesita (MgO) etiquetada con el número 1 y el circonato de calcio (CaZrO_3) etiquetado con el número 2. Las fases resultantes después del ataque químico son la fase aluminato tricálcico (C_3A - $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) etiquetada en la imagen de las microestructuras como el punto 3 y la fase ferroaluminato tetracálcico (C_4AF - $2\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$) etiquetada como el punto 4. La identificación de fases fue llevada a cabo a través de la técnica por EDS como es mostrado en la figura 55.

En resumen la microestructura muestra agregados de magnesita y de circonato de calcio embebidos en una matriz de magnesita. Las fases secundarias C_4AF y C_3A se encuentran homogéneamente distribuidos entre los granos de magnesita.

Por otra parte, Jacek Szczerba en su estudio de corrosión llevado a cabo en un ladrillo refractario básico de química MgO (82%), ZrO_2 (11%), CaO (5.5%), SiO_2 (0.3%), Al_2O_3 (0.2%), Fe_2O_3 (0.2%) al contacto con clínker de cemento Portland, resultó que al ser expuesto a 1300°C , las fases identificadas por difracción de rayos-X son: MgO , CaZrO_3 , Ca_3SiO_5 (C_3S), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A), C_4AF .

A su vez al ser expuesto dicho refractario a 1400°C , las fases identificadas fueron MgO , CaZrO_3 , C_3S , C_3A , C_4AF . Además, en un rango de 1300 - 1450°C se reportó la fase ternaria de aluminato de circonato de calcio, $\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{ZrO}_{18}$ ($\text{C}_7\text{A}_3\text{Z}$).

En el presente sistema no se detectó la fase $\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{ZrO}_{18}$ ($\text{C}_7\text{A}_3\text{Z}$). En la tabla 9 se presenta el porcentaje en peso del análisis semicuantitativo por EDS y las fases sugeridas.

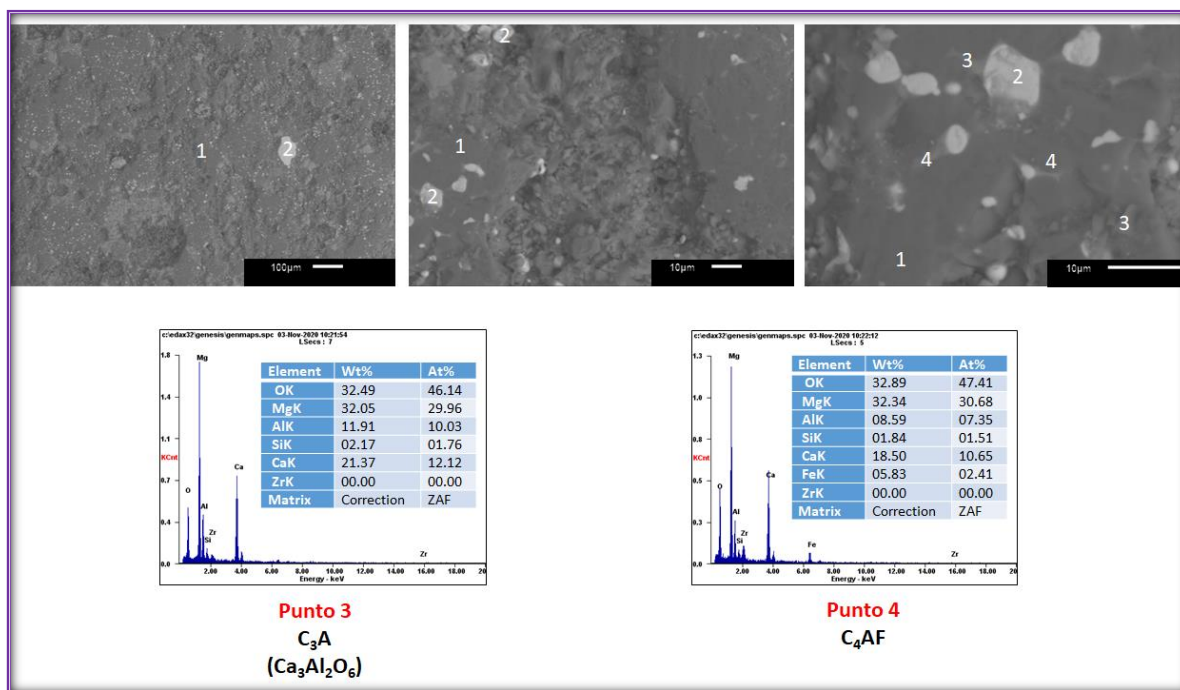


Figura 64. Microestructura del sistema base con ataque de clínker de cemento a 100X, 1000X y 2500X mostrando diferentes fases presentes. 1) MgO , 2) CaZrO_3 , 3) C_3A y 4) C_4AF .

Tabla 9. Diseño de formulaciones propuestas en el presente proyecto de investigación.

Fase	Elementos (% en peso)						
	OK	MgK	AlK	SiK	CaK	FeK	ZrK
MgO	33.49	60.21	0.0	0.231	3.99	0.0	0.0
CaZrO_3	30.2	15.62	0.0	1.41	22.72	1.10	28.94
C_3A	32.49	32.05	11.91	2.17	21.37	0.0	0.0
C_4AF	32.89	32.34	8.59	1.84	18.5	5.83	0.0

✓ **Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO₃ dopados con nanopartículas de Alúmina (α -Al₂O₃)**

En la figura 65 se muestra las imágenes por MEB del sistema dopado con nanopartículas de alúmina con ataque de clinker de cemento.

Durante el análisis microestructural al sistema dopado con nanopartículas de alúmina (8 % en peso) se identificó las fases que componen al refractario; esto son la magnesia (MgO) etiquetada con el número 1 y el circonato de calcio (CaZrO₃) etiquetado con el número 2. Las fases resultantes después del ataque químico son la fase silicato dicálcico (C₂S-Ca₂SiO₄) etiquetada en la imagen de las microestructuras como el punto 3, la fase aluminato tricálcico (C₃A-Ca₃Al₂O₆) etiquetada en las imágenes como el punto 4 y la fase ferroaluminato tetracálcico (C₄AF-2Ca₂AlFeO₅) etiquetada como el punto 5. La identificación de fases fue llevada a cabo a través de la técnica por EDS y se puede apreciar que la fase formada in. Situ espinel magnesia-alúmina desaparece después de reaccionar con el clinker de cemento.

En general la microestructura muestra agregados de magnesia y de circonato de calcio embebidos en una matriz de magnesia. Las fases secundarias C₂S, C₃A y C₄AF se encuentran homogéneamente distribuidos entre los granos de magnesia.

Jacek Szczerba en su estudio de corrosión llevado a cabo en un ladrillo refractario básico de química MgO (82.7%), ZrO₂ (2.7%), CaO (0.8%), SiO₂ (0.4%), Al₂O₃ (12%), Fe₂O₃ (0.4%) al contacto con clinker de cemento Portland, resultó que al ser expuesto a 1300°C, las fases identificadas por difracción de rayos-X son: MgO, β -Ca₂SiO₄, CaZrO₃, MgAl₂O₄, C₂₀A₁₃M₃S₃, C₁₂A₇, C₃A₃CaSO₄, C₄AF. ⁵³

A su vez al ser expuesto dicho refractario a 1400°C, las fases identificadas fueron MgO, β -Ca₂SiO₄, CaZrO₃, MgAl₂O₄, C₂₀A₁₃M₃S₃, C₄AF. En un rango de 1300-1450°C se reportó la fase ternaria de aluminato de circonato de calcio, Ca₇Al₆ZrO₁₈ (C₇A₃Z).

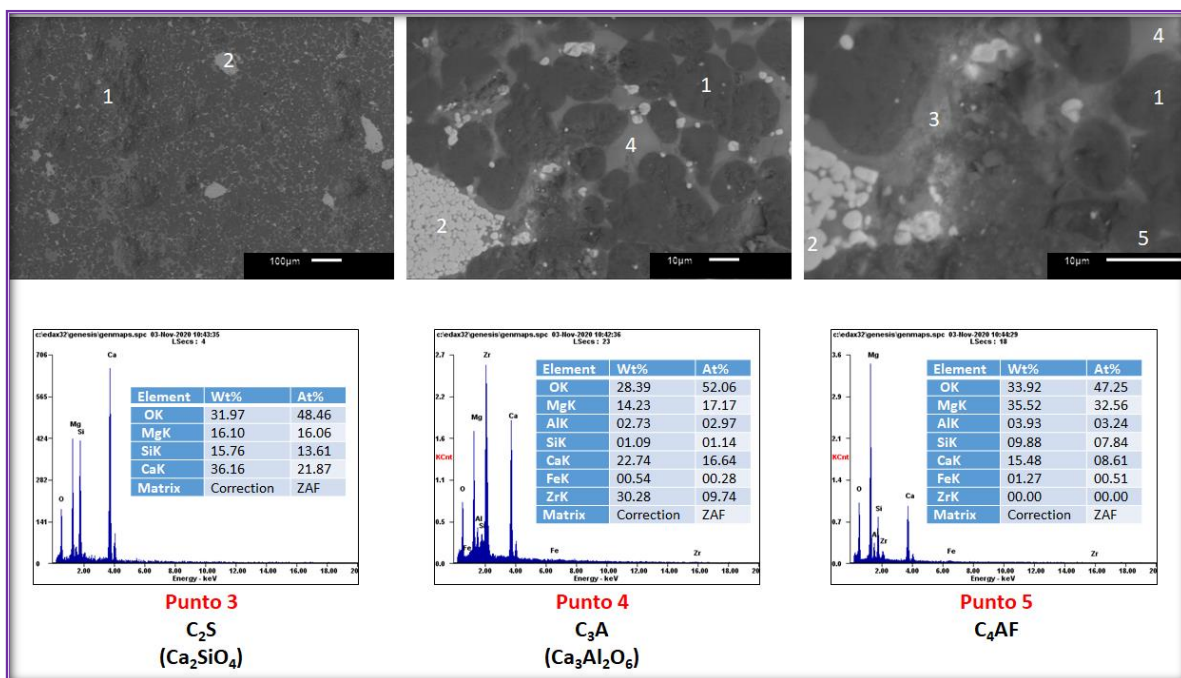


Figura 65. Microestructura con nanopartículas de alúmina con ataque de clínker de cemento a 100X, 1000X y 2500X mostrando diferentes fases presentes. 1) MgO, 2) CaZrO₃, 3) C₂S, 4) C₃A y 5) C₄AF.

En la tabla 10 se presenta el porcentaje en peso del análisis semicuantitativo por EDS y las fases sugeridas en la presente investigación.

Tabla 10. Diseño de formulaciones propuestas en el presente proyecto de investigación.

Fase	Elementos (% en peso)						
	OK	MgK	AlK	SiK	CaK	FeK	ZrK
MgO	32.40	61.28	0.0	0.211	4.24	0.0	0.0
CaZrO ₃	28.39	14.23	0.0	1.31	22.72	1.05	30.28
C ₂ S	31.97	16.10	0.0	15.76	36.16	0.0	0.0
C ₃ A	28.39	14.23	2.73	1.09	22.74	0.54	30.28
C ₄ AF	33.92	35.52	3.93	9.88	15.48	1.27	0.0

✓ **Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO₃ dopados con nanopartículas de circonia (ZrO₂)**

En la figura 66 se muestra las imágenes por MEB del sistema dopado con nanopartículas de circonia con ataque de clinker de cemento.

Durante el análisis microestructural al sistema dopado con nanopartículas de circonia (8 % en peso) se identificó las fases que componen al refractario; esto son la magnesita (MgO) etiquetada con el número 1 y el circonato de calcio (CaZrO₃) etiquetado con el número 2 y la fase circonia (ZrO₂) etiquetada con el número 5. Las fases resultantes después del ataque químico son la fase aluminato tricálcico (C₃A-Ca₃Al₂O₆) etiquetada en las imágenes como el punto 3 y la fase ferroaluminato tetracálcico (C₄AF-2Ca₂AlFeO₅) etiquetada como el punto 4. La identificación de fases fue llevada a cabo a través de la técnica por EDS.

En general la microestructura muestra agregados de magnesita, circonato de calcio y circonia embebidos en una matriz de magnesita. Las fases secundarias C₃A y C₄AF se encuentran homogéneamente distribuidos entre los granos de magnesita.

Así como fue mencionado anteriormente, el investigador Jacek Szczerba en su estudio de corrosión llevado a cabo en un ladrillo refractario básico de química MgO (82%), ZrO₂ (11%), CaO (5.5%), SiO₂ (0.3%), Al₂O₃ (0.2%), Fe₂O₃ (0.2%) al contacto con clinker de cemento Portland, resultó que al ser expuesto a 1300°C, las fases identificadas por difracción de rayos-X son: MgO, CaZrO₃, Ca₃SiO₅ (C₃S), Ca₃Al₂O₆ (C₃A), C₄AF. A su vez al ser expuesto dicho refractario a 1400°C, las fases identificadas fueron MgO, CaZrO₃, C₃S, C₃A, C₄AF. Además, en un rango de 1300-1450°C se reportó la fase ternaria de aluminato de circonato de calcio, Ca₇Al₆ZrO₁₈ (C₇A₃Z).⁵³

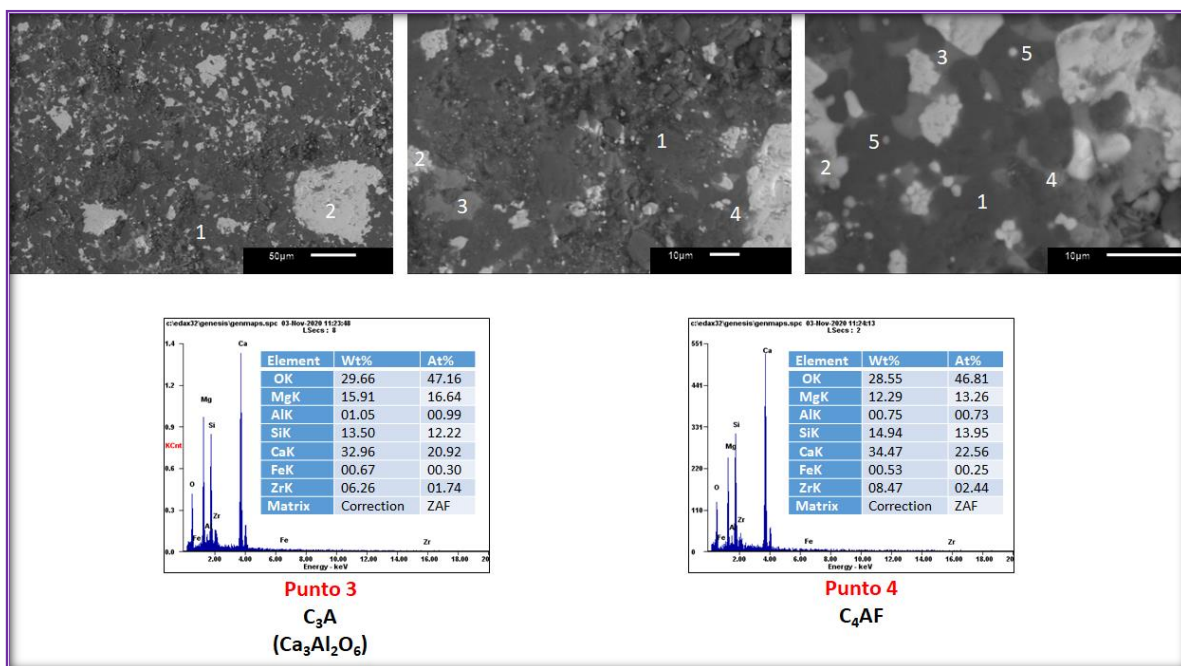


Figura 66. Microestructura con nanopartículas de circonia con ataque de clínker de cemento a 100X, 1000X y 2500X mostrando diferentes fases presentes. 1) MgO, 2) CaZrO₃, 3) C₃A, 4) C₄AF y 5) ZrO₂.

En la tabla 11 se presenta el porcentaje en peso del análisis semicuantitativo por EDS y las fases sugeridas en la presente investigación.

Tabla 11. Diseño de formulaciones propuestas en el presente proyecto de investigación.

Fase	Elementos (% en peso)						
	OK	MgK	AlK	SiK	CaK	FeK	ZrK
MgO	31.47	52.9	0.0	0.2	3.82	0.0	9.3
CaZrO ₃	35.26	20.47	0.0	1.31	24.33	1.05	11.71
C ₂ S	31.97	16.10	0.0	15.76	36.16	0.0	0.0
C ₃ A	29.6	15.91	1.05	13.5	32.96	0.67	6.26
C ₄ AF	28.55	12.29	0.75	14.94	34.7	0.53	8.47

En la tabla 12 se indican algunas fases reportadas en literatura y que son formadas en ladrillos básicos de magnesia-espinel con adición de circonia al contacto con clínker de cemento y sus respectivos puntos de fusión a temperaturas de reacción de 1200 y 1300-1450 °C.

Tabla 12. Fases formadas con ladrillos de magnesia-espinel con adiciones de circonia en contacto con clínker de cemento a temperaturas de 1200°C y 1300-1450°C.

Fase	Punto de fusión
1200°C	
$C_{12}A_7$	1392 °C
$CaZrO_3$	2345 °C
C_2AS	1593 °C
C_3MS_2	1573 °C
1300-1450°C	
C_7A_3Z	1550 °C
$CaZrO_3$	2345 °C
$Q-C_{20}A_{13}M_3S_3$	1380 °C
$C_6A_4(M,f) S$	1380 °C
$C_3A_3 \cdot CaSO_4$	1350 °C

Por otra parte, hay fases de bajo punto de fusión reportadas en literatura, tales como: $Ca_{12}Al_{14}O_{21}$, $C_3Al_2O_6$, $Ca_6Al_8(Mg,Fe)SiO_{23}$, $Ca_{20}Al_{26}Mg_3SiO_{68}$, $C_4Al_6O_{12}(SO_4)$.

Así mismo, en literatura se reporta en ladrillos refractarios base magnesia-circonia al contacto con clínker de cemento la formación de las siguientes fases: $\beta-C_2S$, C_3A , $C_2(A,F)$, C_4AF y C_7A_3Z .

Tomando en cuenta el estudio de corrosión llevado a cabo en la presente investigación, podemos concluir que el refractario MgO-CaZrO_3 con adiciones de nanopartículas de circonia es más compatible con la química del clínker; es decir tiende a reaccionar menos que el ladrillo refractario MgO-CaZrO_3 con adiciones de nanopartículas de alúmina.

4.7 Simulación del Ataque Químico de los materiales refractarios con clínker

Se realizó la simulación del ataque químico con Clinker de los sistemas refractarios con 8% de nanopartículas, tanto de alúmina como de circonia a 1450°C .

Se estableció una cantidad base de 1000Kg de refractario y 1000kg de clinker.

El programa muestra las cantidades de equilibrio, en moles, en Kg y en composición porcentual.

✓ Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO_3 dopados con nanopartículas de Alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

En la figura 67 se tiene los resultados de la simulación del ataque químico a 1450°C . En la última columna (equilibrium composition) muestra las composiciones teniendo MgO , CaZrO_3 , provenientes del refractario y SiO_2*2CaO (C_2S), SiO_2*3CaO (C_3S), $\text{Al}_2\text{O}_3*3\text{CaO}$ (C_3A) y $\text{Al}_2\text{O}_3*\text{Fe}_2\text{O}_3*4\text{CaO}$ (C_4AF) del clinker de cemento. Dichos resultados confirman lo encontrado en el análisis microestructural.

No se ve la presencia de alúmina o espinel magnesia-alúmina, esto tal vez una posible reacción con el Clinker de cemento pasando la alúmina a ser parte del C_3A .

EQUILIBRIUM MODEL			Sim uses this model if flag Input!A5 = Gibbs exists Assumption: Phases = Output Sheet Streams		
Temperature		1450.00 °C			
Pressure		1.00 bar			
	OUTPUT SPECIES:	AC	Equilibrium Amounts	Equilibrium Amounts	Equilibrium Composition
Mixed	§Refractario con nanop			1920.00 kg/h	1920.00 kg/h
	MgO	1.00	19.32 kmol	778.71 kg/h	40.56 wt-%
	CaZrO ₃	1.00	0.38 kmol	67.71 kg/h	3.53 wt-%
	Al ₂ O ₃	1.00	0.00 kmol	0.00 kg/h	0.00 wt-%
	MgO*Al ₂ O ₃	1.00	0.00 kmol	0.00 kg/h	0.00 wt-%
	SiO ₂ *3CaO	1.00	0.46 kmol	105.69 kg/h	5.50 wt-%
	SiO ₂ *2CaO	1.00	3.62 kmol	622.90 kg/h	32.44 wt-%
	Al ₂ O ₃ *3CaO	1.00	1.09 kmol	294.99 kg/h	15.36 wt-%
	Al ₂ O ₃ *Fe ₂ O ₃ *4CaO	1.00	0.10 kmol	50.00 kg/h	2.60 wt-%

Figura 67. Resultados de la simulación del ataque químico con clinker de cemento del refractario dopado con nanopartículas de alúmina mostrando diferentes compuestos: MgO, CaZrO₃, C₂S, C₃S, C₃A y C₄AF

✓ **Sistemas cerámicos refractarios base MgO-CaZrO₃ dopados con nanopartículas de circonia (ZrO₂)**

En la figura 68 se tiene los resultados de la simulación del ataque químico a 1450°C. En la última columna (equilibrium composition) muestra las composiciones teniendo MgO, CaZrO₃, provenientes del refractario y SiO₂*2CaO (Ca₂S), SiO₂*3CaO (Ca₃S), Al₂O₃*3CaO (C₃A) y Al₂O₃*Fe₂O₃*4CaO (C₄AF) del clinker de cemento. Dichos resultados confirman lo encontrado en el análisis microestructural.

Al igual que en el sistema de nanoalúmina, los resultados de la simulación no muestra presencia de las nanopartículas o del espinel, esto probablemente a una posible reacción pasando a ser parte del CaZrO₃.

EQUILIBRIUM MODEL			Sim uses this model if flag Input!A5 = Gibbs exists Assumption: Phases = Output Sheet Streams		
Temperature		1450.00 °C			
Pressure		1.00 bar			
	OUTPUT SPECIES:	AC	Equilibrium Amounts	Equilibrium Amounts	Equilibrium Composition
Mixed	§Refractario con nanop			2000.00 kg/h	2000.00 kg/h
	MgO	1.00	20.84 kmol	840.03 kg/h	42.00 wt-%
	CaZrO3	1.00	1.10 kmol	196.36 kg/h	9.82 wt-%
	ZrO2	1.00	0.00 kmol	0.00 kg/h	0.00 wt-%
	MgZrO3	1.00	0.00 kmol	0.00 kg/h	0.00 wt-%
	SiO2*3CaO	1.00	1.98 kmol	451.83 kg/h	22.59 wt-%
	SiO2*2CaO	1.00	2.10 kmol	361.78 kg/h	18.09 wt-%
	Al2O3*3CaO	1.00	0.37 kmol	100.00 kg/h	5.00 wt-%
	Al2O3*Fe2O3*4CaO	1.00	0.10 kmol	50.00 kg/h	2.50 wt-%

Figura 68. Resultados de la simulación del ataque químico con clinker de cemento del refractario dopado con nanopartículas de circonia mostrando diferentes compuestos: MgO, CaZrO₃, C₃A, C₄AF, C₂S, C₃S

Capítulo 5.

Conclusiones

En el análisis de Difracción de rayos X se pudo concluir que al adicionar nanopartículas éstas reaccionan con la matriz refractaria MgO-CaZrO_3 , formando en el caso de nanopartículas de alúmina a partir del 1% la espinela Magnesia alúmina, y en el caso de nanopartículas de circonia al 5 y al 8% la espinela Circonato de Magnesio, con esto se tiene que a partir del 5% de nanopartículas de Circonia parte de éstas reaccionan con la base formando la espinela.

En el análisis de SEM se observa como al aumentar el porcentaje de nanopartículas se tiene una composición más conjunta, en el caso de nanopartículas de alúmina se presentan microgrietas debido a la formación de la espinela Magnesia Alúmina, en el caso de nanopartículas de circonia al 5 y a 8% de nanopartículas se tiene presencia de microgrietas, esto debido a la formación de la espinela Magnesia-Circonia. Se corroboró lo obtenido mediante Difracción de rayos X por medio de análisis por EDS y la obtención de porcentajes, la alúmina se encontró presente como espinela magnesia alúmina, en el caso de nanopartículas de circonia se observó que parte de las nanopartículas reaccionan con la base formando la espinela Circonato de Magnesio y algunas nanopartículas quedan sin reaccionar.

La densidad en las formulaciones con nanoalúmina se presentó una disminución de la densidad a excepción del 3% teniendo una densidad de 3.13g/cm^3 con una mejora del 2.61%. Éste comportamiento puede ser debido a:

- a) Microgrietas que se crean al formarse el espinel magnesia-alúmina
- b) Aglomeración de nanopartículas

En las formulaciones con nanocirconia se obtuvo un aumento de densidad, teniendo el máximo de densidad al 5% con un valor de 3.47g/cm³ teniendo una mejora del 13.40%.

En los resultados de porosidad se espera una disminución de la misma, teniendo en las adiciones de nanoalúmina el valor más bajo al 5% con un 17.92% teniendo una mejora del 6.08%, en cuestión a las adiciones de nanocirconia se obtuvo el valor más bajo al 8% con una porosidad del 6.69% obteniendo una mejora del 64.94%.

En los resultados de microdureza el mayor valor obtenido para las nanopartículas de alúmina fue al 1% con un promedio de 6.2GPa teniendo una mejora del 24.03%, sin embargo el mejor resultado se obtuvo con las formulaciones de nanocirconia al 8% con un promedio de 7.8GPa obteniendo una mejora del 54.31%.

En cuanto a la resistencia mecánica se obtuvo una mejora en todas las formulaciones a excepción del 0.5% de nanoalúmina, el mejor resultado en ambas formulaciones se tuvo al 3% de nanopartículas, obteniendo en la adición de nanoalúmina una resistencia mecánica de 134.69MPa con una mejoría del 45%, mientras que para la adición de nanocirconia se obtuvo una resistencia mecánica de 173.39MPa con una mejoría del 87%.

Capítulo 6.

Recomendaciones

Lista de tablas

Tabla 1. Composición química del cemento en % masa.-----	19
Tabla 2. Componentes principales de la elaboración de clínker. -----	21
Tabla 3. Reacciones en el horno rotatorio de producción de clínker. -----	23
Tabla 4. Composición química de clínker de cemento. -----	24
Tabla 5. Composición aproximada de escorias de alto horno para producción de Clinker de cemento. -----	26
Tabla 6. Tipos de refractarios. -----	34
Tabla 7. Composición química de las materias primas obtenida por fluorescencia de rayos-X.-----	49
Tabla 8. Diseño de formulaciones propuestas en el presente proyecto de investigación.-----	54
Tabla 9. Diseño de formulaciones propuestas en el presente proyecto de investigación.-----	120
Tabla 10. Diseño de formulaciones propuestas en el presente proyecto de investigación.-----	122
Tabla 11. Diseño de formulaciones propuestas en el presente proyecto de investigación.-----	124
Tabla 12. Fases formadas con ladrillos de magnesia-espinel con adiciones de circonia en contacto con clínker de cemento a temperaturas de 1200°C y 1300-1450°C. -----	125

Lista de figuras

Figura 1. Imagen de MEB de las nanopartículas de α -alúmina a altas magnificaciones en un sistema acuoso. -----	50
Figura 2. Imagen por medio de MEB de las nanopartículas de α -alúmina a altas magnificaciones en un sistema acuoso con un 5% en peso de las nanopartículas del agente dispersante Oratan 681.-----	51
Figura 3. Imagen por medio de MEB de las nanopartículas de α -alúmina a altas magnificaciones en un sistema acuoso con un 10% en peso de las nanopartículas del agente dispersante Oratan 681.-----	51
Figura 4. Imagen por medio de microscopía electrónica de barrido de las nanopartículas de circonia a altas magnificaciones en un sistema acuoso. -----	52
Figura 5. Imagen por medio de MEB de las nanopartículas de circonia a altas magnificaciones en un sistema acuoso con un 5% en peso de las nanopartículas del agente dispersante Zephrym PD3315. -----	53
Figura 6. Imagen por medio de MEB de las nanopartículas de circonia a altas magnificaciones en un sistema acuoso con un 10% en peso de las nanopartículas del agente dispersante Zephrym PD3315. -----	53
Figura 7. Prensa hidráulica Dogo Tuls con capacidad de 12 toneladas. -----	56
Figura 8. Horno eléctrico de resistencias marca Lindberg/Blue M modelo BF51524C.-----	56
Figura 9. Procedimiento utilizado para la evaluación de propiedades físicas. ----	58
Figura 10. Máquina de ensayos mecánicos Elle International modelo ABR-AUTO. -----	60
Figura 11. Molino Rocklabs. -----	61
Figura 12. Microscopio electrónico de barrido marca FEI. -----	63
Figura 13. Desarrollo del proceso de pulido: (1) Muestra en la pulidora marca Struers LaboPol- 1P modelo CE; (2) Lija de carburo de silicio; (3) Pastas de diamante; (4) Paño de microcloth.-----	63

Figura 14. Micro-durómetro de la marca Shimadzu utilizado en el análisis de micro dureza. Vista del objetivo del micro-durómetro Shimadzu, en él se aprecia la superficie de una de las probetas estudiadas previo a la realización de la indentación.-----	65
Figura 15. Unidad de proceso con los flujos de entrada y salida de refractario con nano-alúmina.-----	68
Figura 16. Unidad de proceso con los flujos de entrada y salida de refractario con nano-circonia. -----	68
Figura 17. Datos de entrada del proceso. Refractario con nanoalúmina. -----	69
Figura 18. Datos de entrada del proceso. Refractario con nanocirconia. -----	69
Figura 19. Fases de salida de refractario con nanoalúmina. -----	70
Figura 20. Fases de salida de refractario con nanocirconia. -----	70
Figura 21. Datos termodinámicos estimados y dada de alta en el software para el compuesto $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.-----	71
Figura 22. Datos termodinámicos estimados y dada de alta en el software para el compuesto MgZrO_3 . -----	71
Figura 23. Patrón de Difracción de rayos-X de los cuerpos cerámicos con adición de nanopartículas de alúmina, mostrando formación de un espinel magnesia-alúmina, en conjunto con los compuestos de la matriz: MgO y CaZrO_3 -----	74
Figura 24. Patrón de Difracción de rayos-X de los cuerpos cerámicos con adición de nanopartículas de circonia, mostrando los componentes de la base: MgO y CaZrO_3 en conjunto con circonia y circonato de magnesio. -----	76
Figura 25. Microestructura por Microscopio Electrónico de Barrido del sistema base (MgO-CaZrO_3). En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio. -----	78
Figura 26. Microestructura del sistema base (MgO-CaZrO_3) en donde se puede apreciar el fuerte enlace directo entre la magnesia y el circonto de calcio. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio.-----	78
Figura 27. Microestructura del sistema base (MgO-CaZrO_3) en donde se aprecia la interfase magnesia-circonto de calcio. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio.-----	79

- Figura 28.** Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 0.5% en peso de nanopartículas de alúmina. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio. ----- 80
- Figura 29.** Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 0.5% en peso de nanopartículas de alúmina a 500X, 2000X y 5000X. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio. ----- 81
- Figura 30.** Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 1% en peso de nanopartículas de alúmina a 250X. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio. ----- 82
- Figura 31.** Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 1% en peso de nanopartículas de alúmina a 500X, 2000X y 5000X. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio. Se registraron trazas de aluminio, lo cual puede estar indicando la existencia de nanopartículas de alúmina o la formación de una nueva fase a partir de la alúmina.. ----- 83
- Figura 32.** Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 3% en peso de nanopartículas de alúmina a 180X y 250X. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio, MA=espinela magnesita-alúmina. Se pudo corroborar la formación de la fase espinela magnesita-alúmina mediante análisis por EDS ----- 85
- Figura 33.** Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 3% en peso de nanopartículas de alúmina a 500 X y 4000X. En las imágenes, MA=espinela magnesita-alúmina. Se observa las grietas resultantes de la expansión volumétrica causada por la formación in. Situ de MgAl_2O_4 . ----- 85
- Figura 34.** Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 3% en peso de nanopartículas de alúmina a 1000 X, 2000X, 4000X y 8000X. En las imágenes, MA=espinela magnesita-alúmina. Se observa las partículas equiaxiales de tamaño desde $1\mu\text{m}$ hasta $5\mu\text{m}$. ----- 86
- Figura 35.** Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 5% en peso de nanopartículas de alúmina. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio, MA=espinela magnesita-alúmina. Se pudo observar claramente la formación de la fase espinela magnesita-alúmina mediante análisis por EDS. ----- 87

Figura 36. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 5% en peso de nanopartículas de alúmina a 500 X. En las imágenes, MA=espinela magnesia-alúmina. Se observa las partículas equiaxiales de tamaño desde $0.5\mu\text{m}$ hasta $5\mu\text{m}$.

----- 88

Figura 37. Microestructura del sistema base (MgO-CaZrO_3) con adición del 5% en peso de nanopartículas de alúmina, en donde se aprecia la interfase magnesia-circonato de calcio. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio.----- 88

Figura 38. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 8% en peso de nanopartículas de alúmina. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio, MA=espinela magnesia-alúmina. ----- 90

Figura 39. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 8% en peso de nanopartículas de alúmina. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio, MA=espinela magnesia-alúmina. Se puede observar claramente la formación de la fase espinela magnesia-alúmina mediante análisis por EDS. Se puede observar el resultado de la expansión volumétrica debido a la formación in situ de la espinela y el anillo de espinela rodeando el sitio de nucleación de la espinela. ----- 90

Figura 40. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 8% en peso de nanopartículas de alúmina a 1000 X y 5000 X. En las imágenes, MA=espinela magnesia-alúmina. Se observa las partículas con morfología tipo trapezoidal de tamaño desde $0.5\mu\text{m}$ hasta $3\mu\text{m}$.----- 91

Figura 41. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 0.5% en peso de nanopartículas de circonia. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio, Z= circonia. ----- 93

Figura 42. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 1% en peso de nanopartículas de circonia a 100 X, 250X y 500X. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio, Z=Circonia. ----- 94

Figura 43. Microestructura del sistema MgO-CaZrO_3 con adición del 1% en peso de nanopartículas de circonia a 1000X. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio, Z=Circonia. ----- 94

Figura 44. Microestructura del sistema MgO-CaZrO ₃ con adición del 3% en peso de nanopartículas de circonia a 100X, 250X y 500X. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio, Z=Circonia. -----	95
Figura 45. Microestructura del sistema MgO-CaZrO ₃ con adición del 5% en peso de nanopartículas de circonia. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio, Z=circonia. Se pude corroborar la fase circonato de calcio y circonia mediante análisis por EDS. -----	96
Figura 46. Microestructura del sistema MgO-CaZrO ₃ con adición del 5% en peso de nanopartículas de circonia a 2000 X y 5000 X. En las imágenes se observa las partículas de circonia con morfología cuasi-esféricas de tamaño inferior a 5 µm. 97	
Figura 47. Microestructura del sistema MgO-CaZrO ₃ con adición del 5% en peso de nanopartículas de circonia a 1000 X y 5000 X. En las imágenes, MZ=circonato de magnesio, la cual es corroborada por el análisis mediante EDS -----	97
Figura 48. Microestructura del sistema MgO-CaZrO ₃ con adición del 8% en peso de nanopartículas de circonia. En las imágenes, M=Magnesia, CZ=Circonato de calcio, Z=circonia. -----	98
Figura 49. Microestructura del sistema MgO-CaZrO ₃ con adición del 8% en peso de nanopartículas de circonia a 5000 X y 15000 X. En las imágenes se observa las partículas de circonia con morfología cuasi-esféricas de tamaño inferior a 5 µm. Los poros son uniformes de morfología cuasi-esférica. -----	99
Figura 50. Microestructura del sistema MgO-CaZrO ₃ con adición del 8% en peso de nanopartículas de circonia a 1000 X y 10000 X. En las imágenes se observa las partículas de circonia con morfología cuasi-esféricas de tamaño inferior a 10 µm. Los poros son uniformes de morfología cuasi-esférica. -----	99
Figura 51. Gráfica de densidad correspondiente a las formulaciones refractarias con adición de nanopartículas.-----	102
Figura 52. Gráfica de porosidad correspondiente a las formulaciones refractarias con adición de nanopartículas. -----	104
Figura 53. Grafica de resistencia mecánica a la compresión-CCS correspondiente a las formulaciones refractarias con adición de nanopartículas. -----	107

Figura 54. Gráfica de resistencia mecánica correspondiente a las formulaciones refractarias con adición de nanopartículas-----	108
Figura 55. Gráfica de resistencia mecánica correspondiente a las formulaciones refractarias con adición de nanopartículas.-----	109
Figura 56. Resultado de la simulación del sistema refractario con nanoalúmina a una temperatura de 1500°C.-----	111
Figura 57. Resultado de la simulación del sistema refractario con nanocirconia a una temperatura de 1500°C.-----	111
Figura 58. Porcentajes de Al_2O_3 y $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ con respecto a la temperatura. -	112
Figura 59. Porcentajes de ZrO_2 y MgZrO_3 con respecto a la temperatura.-----	113
Figura 60. Cambio de la energía libre de Gibbs a diferentes temperaturas de la reacción de nanoalúmina con Magnesita, formando el espinel $\text{MgO} \cdot \text{CaZrO}_3$.----	114
Figura 61. Cambio de la energía libre de Gibbs a diferentes temperaturas de la reacción de nanocirconia con magnesita, formando el espinel MgZrO_3 .-----	116
Figura 62. Estabilidad de los compuestos de alúmina al variar la cantidad de nanopartículas. -----	117
Figura 63. Estabilidad de los compuestos de circonia al variar la cantidad de nanopartículas. -----	118
Figura 64. Microestructura del sistema base con ataque de clínker de cemento a 100X, 1000X y 2500X mostrando diferentes fases presentes. 1) MgO , 2) CaZrO_3 , 3) C_3A y 4) C_4AF .-----	120
Figura 65. Microestructura con nanopartículas de alúmina con ataque de clínker de cemento a 100X, 1000X y 2500X mostrando diferentes fases presentes. 1) MgO , 2) CaZrO_3 , 3) C_2S , 4) C_3A y 5) C_4AF .-----	122
Figura 66. Microestructura con nanopartículas de circonia con ataque de clínker de cemento a 100X, 1000X y 2500X mostrando diferentes fases presentes. 1) MgO , 2) CaZrO_3 , 3) C_3A , 4) C_4AF y 5) ZrO_2 .-----	124
Figura 67. Resultados de la simulación del ataque químico con clínker de cemento del refractario dopado con nanopartículas de alúmina mostrando diferentes compuestos: MgO , CaZrO_3 , C_2S , C_3S , C_3A y C_4AF -----	127

Figura 68. Resultados de la simulación del ataque químico con clinker de cemento del refractario dopado con nanopartículas de circonia mostrando diferentes compuestos: MgO, CaZrO₃, C₃A, C₄AF, C₂S, C₃S----- 128

Referencias

1. Wajdowicz AA. Correlation of basic refractory brick development with the evolution of cement industrial kilns. *UNITECR 93 Congr.* 1993:173-197.
2. Mukerji J. Refractory for cement rotary kiln. *Cent gass Ceram Res Inst.*:125-132.
3. Griffin DJ. The application of Magnesia-Zirconia brick in the burning zones of rotary cement kilns. *UNITECR 89 Prpceedings.* 1989:350-357.
4. Wright S. Cement kiln regractories. *World Cem.* 1994:2-16.
5. Itoh, Katsunori; Takemoto, Mitsuteru; Ogatqa M. Recent trends in cement kiln refractories. *Shinagawa Tech Rep.* 2000;43:45-58.
6. Bongers, U.V ; Riddell, D.I; Stradmann J. Experience with basic refractories in modern cement kilns. *Word Cem.* 1996:14-22.
7. Partidge T. Cement kiln refractories the chrome-free solution. *Export Reg sales Manag Bak Refract.* 1996:2-6.
8. Ulbrich, J. ; Shille, W. ; Freiberg, G. Harp, G. ; Dusseldorf; Eckert M. Chromium-oxide free basic regractory magterial for use under severe conditions. *ZKG Int.* 2002;55:70-79.
9. Klischat, J. ; Weibel, G. ; Bartha P; State of development of chromite-free magnesia bricks for the cement industry. *ZKG Int.*:418-428.
10. Kozuka, H. ; Kajita, Y. ; Tuchiya, T. ; Honda, T. ; Otha S. New kind of chrome-free (MgO-CaO-ZrO₂) bricks for burning zone of rotary cement kiln. *Proc UNITECR93.* 1993:1029-1037.
11. Kozuka, H. & Kajita, Y. & Tokunaga, K. & Sakakibara K. Further improvements of MgO-CaO-ZrO₂ refractory bricks.
12. Serena S, Sainz MA, Caballero A. Corrosion behavior of MgO/CaZrO₃ refractory matrix by clinker. *J Eur Ceram Soc.* 2004;24(8):2399-2406.
doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.07.007
13. Rodri JL, Baudi C, Pena P. Relationships between phase constitution and mechanical behaviour in MgO – CaZrO₃ – calcium silicate materials. 2004;24:669-679.
doi:10.1016/S0955-2219(03)00268-1
14. KHoroshavin, B. ; Perepelitsyn V. On the nanotechnology of refractories. *Refract Ind Ceram.* 1999;40:553-557.
15. CEMEX. Cemex S.A.B de C.V. <https://www.cemexmexico.com/productos/cemento>. Published 2020.
16. Aragaw TA. *Cement Types, Admixtures, and Technical Procedures of Cement Analysis. an Introduction.* Synthesis lectures on chemical engineering and biochemical engineering
17. Sjnavarro. Definición y elaboración de cemento.
<https://sjnavarro.files.wordpress.com/2008/09/def-y-elaboracion-cemento.pdf>. Published 2020.
18. Ángel M, Barbudo S, Yepes C. *INTRODUCCIÓN A LA FABRICACIÓN Y NORMALIZACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND.*
19. Ramos MR. Dimensionamiento de un horno rotatorio para la producción de clinker de cemento Portlant. 2008.

20. Toro FID del. Desarrollo de una tecnología refractaria basada en MgO-CaZrO₃ reforzado con hercinita para hornos rotatorios de cemento. 2009.
21. Lee WE, Zhang S, Karakus M. Refractories: Controlled microstructure composites for extreme environments. *J Mater Sci*. 2004;39(22):6675-6685. doi:10.1023/B:JMSC.0000045599.84988.9e
22. Sadik C, Moudden O, El Bouari A, El Amrani IE. Review on the elaboration and characterization of ceramics refractories based on magnesite and dolomite. *J Asian Ceram Soc*. 2016;4(3):219-233. doi:10.1016/j.jascer.2016.06.006
23. Tesis estudio de la síntesis de fases circonato de calcio y magnesia para su uso en presencia de alcalis a alta temperatura.pdf.
24. Goodwin JF, West HWH. A Review of the Literature on laboratory slag tests for refractories. *Proc Br Ceram Soc*. 1981;30(1912):23-37.
25. Rose CI. a Proposed Method for Studying the Attack of Molten Slags and Glasses Upon Refractory Materials. *J Am Ceram Soc*. 1923;6(12):1242-1247. doi:10.1111/j.1151-2916.1923.tb17708.x
26. Ewais EMM, Bayoumi IMI. Fabrication of MgO-CaZrO₃ refractory composites from Egyptian dolomite as a clinker to rotary cement kiln lining. *Ceram Int*. 2018;44(8):9236-9246. doi:10.1016/j.ceramint.2018.02.134
27. Guo Z, Palco S, Rigaud M. Reaction characteristics of magnesia-spinel refractories with cement clinker. *Int J Appl Ceram Technol*. 2005;2(4):327-335. doi:10.1111/j.1744-7402.2005.02027.x
28. Chen M, Lu C, Yu J. Improvement in performance of MgO-CaO refractories by addition of nano-sized ZrO₂. *J Eur Ceram Soc*. 2007;27(16):4633-4638. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.04.001
29. Szczerba J, Pedzich Z. The effect of natural dolomite admixtures on calcium zirconate-periclase materials microstructure evolution. *Ceram Int*. 2010;36(2):535-547. doi:10.1016/j.ceramint.2009.09.025
30. Das TK, Guzma AM. Microstructure and properties of hercynite – magnesia – calcium zirconate refractory mixtures. 2005;54:354-359. doi:10.1016/j.matchar.2004.12.005
31. Rodríguez E, Castillo Rodríguez G, Contreras J, et al. Desarrollo de un refractario MgO-CaZrO₃ dopado con MgAl₂O₄ para la industria cementera. *Cienc UANL*. 2011;XIV(1):31-38.
32. Smith JD, Fahrenholtz WG. Refractory Oxides. 2008.
33. Crystal structure and ab initio calculations of CaZrO₃.pdf.
34. Stoch P, Szczerba J, Lis J, Madej D, Peogonekdzich Z. Crystal structure and ab initio calculations of CaZrO₃. *J Eur Ceram Soc*. 2012;32(3):665-670. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.011
35. Prasanth CS, Kumar HP, Pazhani R, Solomon S, Thomas JK. Synthesis , characterization and microwave dielectric properties of nanocrystalline CaZrO₃ ceramics. 2008;464:306-309. doi:10.1016/j.jallcom.2007.09.098
36. Obregón Á, Rodríguez-Galicia JL, López-Cuevas J, Pena P, Baudín C. MgO-CaZrO₃-based refractories for cement kilns. *J Eur Ceram Soc*. 2011;31(1-2):61-74. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.08.020
37. Szczerba J. Calcium Zirconate as the Secondary Phase of Magnesia Refractories for Cement Rotary Kiln. *Adv Sci Technol*. 2010;70:15-20. doi:10.4028/www.scientific.net/ast.70.15

38. Serena S, Sainz MA, Caballero A. The system Clinker-MgO-CaZrO₃ and its application to the corrosion behavior of CaZrO₃/MgO refractory matrix by clinker. *J Eur Ceram Soc.* 2009;29(11):2199-2209. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.015
39. Rodr JL, Aza AH De, Rend JC. The Mechanism of corrosion of MgO CaZrO₃ – calcium silicate materials by cement clinker. 2007;27:79-89. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.01.014
40. Serena S, Sainz MA, Caballero A. Experimental determination and thermodynamic calculation of the zirconia-calcia.magnesia system at 1600°C, 1700°C and 1750°C. 2004;2274:2268-2274.
41. Andrievskii RA. Directions in current nanoparticle research. *Powder Metall Met Ceram.* 2003;42(11-12):624-629. doi:10.1023/B:PMMC.0000022203.40716.f7
42. Sanchez F, Sobolev K. Nanotechnology in concrete - A review. *Constr Build Mater.* 2010;24(11):2060-2071. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014
43. Manoharan M. Research on the frontiers of materials science: The impact of nanotechnology on new material development. *Technol Soc.* 2008;30(3-4):401-404. doi:10.1016/j.techsoc.2008.04.016
44. 1 Nanoparticles in Materials Chemistry.pdf.
45. Bhaduri SB; S. Recent Developments in Ceramic.pdf.
46. Serena S, Caballero A, Turrillas X, Martin D, Sainz MA. Effect of ceramic nanoparticles on the solid-state reaction mechanism of dolomite-zirconium oxide followed by neutron thermodiffraction measurements. *J Nanoparticle Res.* 2009;11(4):869-878. doi:10.1007/s11051-008-9466-0
47. Zhihui Z, Nan L, Guozhi R. Effect of polymorphism of Al₂O₃ on sintering and grain growth of magnesia aluminate spinel. *Sci Sinter.* 2007;39(1):9-15. doi:10.2298/SOS0701009Z
48. Sako EY, Braulio MAL, Pandolfelli VC. How effective is the addition of nanoscaled particles to alumina-magnesia refractory castables? *Ceram Int.* 2012;38(6):5157-5164. doi:10.1016/j.ceramint.2012.03.021
49. Otraj S, Daghighi A. Microstructure and phase evolution of alumina-spinel self-flowing refractory castables containing nano-alumina particles. *Ceram Int.* 2011;37(3):1003-1009. doi:10.1016/j.ceramint.2010.11.013
50. Ceylantekin R, Aksel C. Improvements on the mechanical properties and thermal shock behaviours of MgO-spinel composite refractories by ZrO₂ incorporation. *Ceram Int.* 2012;38(2):995-1002. doi:10.1016/j.ceramint.2011.08.022
51. Yang G, Li J, Wang G, Yashima M, Min S. Influences of ZrO₂ nanoparticles on the microstructure and mechanical behavior of Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposites. *J Mater Sci.* 2005;40(23):6087-6090. doi:10.1007/s10853-005-2143-0
52. Goharshadi EK, Hadadian M. Effect of calcination temperature on structural, vibrational, optical, and rheological properties of zirconia nanoparticles. *Ceram Int.* 2012;38(3):1771-1777. doi:10.1016/j.ceramint.2011.09.063
53. Szczerba J, Jastrzębska I, Pędzich Z, Bućko MM. Corrosion of Basic Refractories in Contact with Cement Clinker and Kiln Hot Meal. *J Mater Sci Chem Eng.* 2014;02(10):16-25. doi:10.4236/msce.2014.210003
54. Kusiorowski R, Wojsa J, Wala T. Influence of zirconia addition on the properties of magnesia refractories. 2016;42:11373-11386. doi:10.1016/j.ceramint.2016.04.065
55. Peng C, Li N, Han B. Effect of zircon on sintering, composition and microstructure of magnesia powders. *Sci Sinter.* 2009;41(1):11-17. doi:10.2298/SOS0901011P

56. Baker LE, Pierce AC, Luks KD. Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria. *Soc Pet Eng AIME, SPE*. 1981;(October):471-488.
57. Zhang H. A Review on Global Optimization Methods for Phase Equilibrium Modeling and Calculations. *Open Thermodyn J*. 2011;5(1):71-92.
doi:10.2174/1874396x01105010071
58. Shabbar S, Janajreh I. Thermodynamic equilibrium analysis of coal gasification using Gibbs energy minimization method. *Energy Convers Manag*. 2013;65:755-763. doi:10.1016/j.enconman.2012.02.032
59. Kusiosowski, Robert; Wojsa, Josef; Psiuk, Broislaw; Wala T. Influence of zirconia addition on the properties of magnesia refractories. *Ceram Int*. 2016;42:11373-11386.
60. Ivanov, V.V ; Khristov, V.R; Parandin, S.N; Medvedev, A.I; Shotlts, A.K; Ivanova, O.F; Nozdrin A. Stabilized zirconia nanoceramics prepared by magnetic pulsed compactation of nanosized powders. *Glas physicsand Chem*. 2005;31:465-470.
61. Schaffner, Stefan; Aneziris, Christos G. ; Berek, Harry; Hubalkova, Jana; Priebe A. Fused calcium zirconate for refractory applications. *J Eur Ceram Soc*. 2013;33:3411-3418.
62. Contreras J. About the influence of electrofused FeAl₂O₄ in a refractory base on MgO-CaZrO₃ by sintering on this properties. *Proc UNITECR'03*,.
63. M C. Análisis en el sistema MgO-CaZrO₃ para la obtención de fases refractarias. 2002.
64. Braulio MAL, Bittencourt LRM, Pandolfelli VC. Magnesia grain size effect on in situ spinel refractory castables. *J Eur Ceram Soc*. 2008;28(15):2845-2852.
doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.014